

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-146956

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl.

C07C233/78
A01N 33/12
A01N 37/10
A01N 37/20
A01N 37/44
A01N 47/28
A61K 7/00
A61K 31/14
A61K 31/166
A61K 31/222
A61K 31/325
A61P 27/02
A61P 31/04
A61P 31/10
C07C213/02
C07C217/16
C07C219/14
C07C227/08
C07C229/12
C07C231/14
C07C273/18
C07C275/24

(21)Application number : 2001-349345

(22)Date of filing : 14.11.2001

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

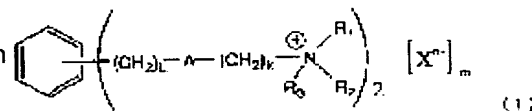
(72)Inventor : SHIBATA SHIGEYUKI
KANO MUNEAKI
TANAKA YOICHI
NAGATA TOSHIYUKI
KOMA HIROKI

(54) NEW QUATERNARY AMMONIUM SALT AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antimicrobial agent exhibiting high antimicrobial activity and wide antimicrobial spectrum and having high safety to human bodies.

SOLUTION: This new quaternary ammonium salt compound is represented by formula (1) [wherein R1 is a 3-20C alkyl group; R2 is a 3-20C alkyl group; R3 is a 1-2C alkyl group; A is CONR13, NR13CO, COO, OOC, O, NR13COO or NR13CONR13; R13 is hydrogen atom or a 1-4C alkyl group; L is 0 or 1; k is an integer of 1 to 4; X is an inorganic or organic anion and n is the valence of the anion X and the product of n with m is 2].



BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- (19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)
- (12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)
- (11) 【公開番号】 特開 2003-146956 (P 2003-146956 A)
- (43) 【公開日】 平成 15 年 5 月 21 日 (2003. 5. 21)
- (54) 【発明の名称】 新規な第四アンモニウム塩及びその製造する方法
- (51) 【国際特許分類第 7 版】

C07C233/78

A01N 33/12 101

37/10

37/20

37/44

47/28

A61K 7/00

31/14

31/166

31/222

31/325

A61P 27/02

31/04

31/10

C07C213/02

217/16

219/14

227/08

229/12

231/14

273/18

275/24

【 F I 】

C07C233/78

A01N 33/12 101

37/10

37/20

37/44

47/28 Z

A61K 7/00 C

31/14

31/166

31/222

31/325

A61P 27/02

31/04

31/10

C07C213/02

217/16

219/14

227/08

229/12

231/14

273/18

275/24

【審査請求】未請求

【請求項の数】13

【出願形態】OL

【全頁数】47

(21) 【出願番号】特願 2001-349345 (P2001-349345)

(22) 【出願日】平成 13 年 11 月 14 日 (2001. 11. 14)

(71) 【出願人】

【識別番号】000003034

【氏名又は名称】東亜合成株式会社

【住所又は居所】東京都港区西新橋 1 丁目 14 番 1 号

(72) 【発明者】

【氏名】柴田 茂之

【住所又は居所】茨城県つくば市大久保 2 番 東亜合成株式会社新事業企画開発部新製品開発研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】加納 宗明

【住所又は居所】茨城県つくば市大久保 2 番 東亜合成株式会社新事業企画開発部新製品開発研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】田中 陽一

【住所又は居所】茨城県つくば市大久保 2 番 東亜合成株式会社新事業企画開発部新製品開発研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】永田 敏幸

【住所又は居所】茨城県つくば市大久保 2 番 東亜合成株式会社新事業企画開発部新製品開発研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】高麗 寛紀

【住所又は居所】徳島県徳島市川内町富吉 230-2

【テーマコード (参考)】

4C083

4C206

4H006

4H011

【Fターム (参考)】

4C083 AC691 BB48 CC01

4C206 AA01 AA02 AA03 DB54 FA42 GA14 HA22 MA01 MA04 MA83 ZB32 ZB35

4H006 AA01 AA02 AA03 AB03 AB12 AB20 AC43 AC48 AC52 AC53 AC57 BB12 BB20 BC10 BC31 BJ50 BP10 BT12 BT32

BU50

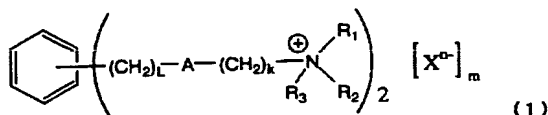
4H011 AA02 AA03 BA01 BB04 BB06 BB14 BC18 DA13 DC05 DD07

(57) 【要約】

【課題】 高い抗菌活性と広い抗菌スペクトルを示し、且つ人体に対し安全性の高い抗菌剤を提供するものである。

【解決手段】 下記式（１）で示される新規第四アンモニウム塩化合物である。

【化１】

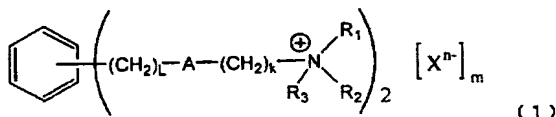


〔式（１）中、 R_1 は炭素数３～２０のアルキル基であり、 R_2 は炭素数３～２０のアルキル基であり、 R_3 は炭素数１～２のアルキル基であり、 A は CONR_{13} 、 NR_{13}CO 、 COO 、 OOC 、 O 、 NR_{13}COO または $\text{NR}_{13}\text{CONR}_{13}$ を示し、 R_{13} は水素原子または炭素数１～４のアルキル基を示し、 L は０または１であり、 k は１から４の整数であり、 X は無機性または有機性のアニオンであり、 m は、アニオン X の価数を n としたとき、 n と m との積が２となる数である。〕

【特許請求の範囲】

【請求項１】 下記式（１）で示される第四アンモニウム塩化合物。

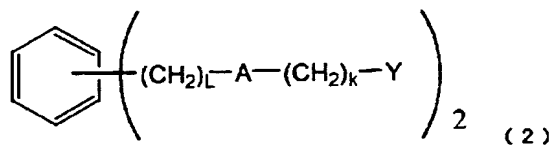
【化１】



〔式（１）中、 R_1 は炭素数３～２０のアルキル基であり、 R_2 は炭素数３～２０のアルキル基であり、 R_3 は炭素数１～２のアルキル基であり、 A は CONR_{13} 、 NR_{13}CO 、 COO 、 OOC 、 O 、 NR_{13}COO または $\text{NR}_{13}\text{CONR}_{13}$ を示し、 R_{13} は水素原子または炭素数１～４のアルキル基を示し、 L は０または１であり、 k は１から４の整数であり、 X は無機性または有機性のアニオンであり、 m は、アニオン X の価数を n としたとき、 n と m との積が２となる数である。〕

【請求項２】 下記式（２）の化合物より合成することを特徴とする請求項１記載の第四アンモニウム塩の製造方法。

【化２】

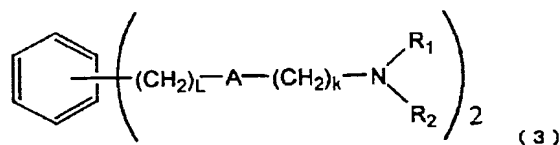


〔式（２）中、 A は CONR_{13} 、 NR_{13}CO 、 COO 、

OOC 、 O 、 NR_{13}COO または $\text{NR}_{13}\text{CONR}_{13}$ を示し、 R_{13} は水素原子または炭素数１～４のアルキル基を示し、 L は０または１であり、 k は１から４の整数であり、 Y は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す。〕

【請求項３】 下記式（３）より合成することを特徴とする請求項１記載のビス第四アンモニウム塩の製造方法。

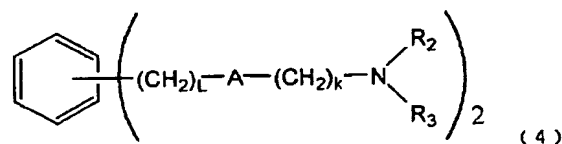
【化３】



〔式（３）中、 R_1 は炭素数３～２０のアルキル基であり、 R_2 は炭素数３～２０のアルキル基であり、 A は CONR_{13} 、 NR_{13}CO 、 COO 、 OOC 、 O 、 NR_{13}COO または $\text{NR}_{13}\text{CONR}_{13}$ を示し、 R_{13} は水素原子または炭素数１～４のアルキル基を示し、 L は０または１であり、 k は１から４の整数である。〕

【請求項４】 下記式（４）の化合物より合成することを特徴とする請求項１記載の第四アンモニウム塩化合物の製造方法。

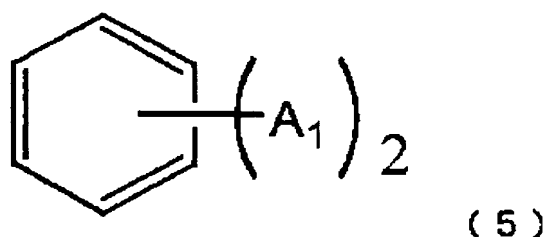
【化４】



〔式(4)中、 R_2 は炭素数3～20のアルキル基であり、 R_3 は炭素数1～2のアルキル基であり、 A は CO
 NR_{13} 、 $NR_{13}CO$ 、 COO 、 OOC 、 O 、 $NR_{13}COO$
 または $NR_{13}CONR_{13}$ を示し、 R_{13} は水素原子または
 炭素数1～4のアルキル基を示し、 L は0または1であ
 り、 k は1から4の整数である。〕

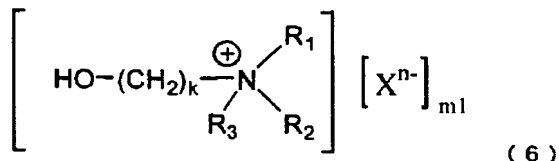
【請求項5】 下記式(5)の化合物と下記式(6)の
 化合物との反応により合成することを特徴とする請求項
 1記載の第四アンモニウム塩化合物の製造方法。

【化5】



〔式(5)中、 A_1 は $-CH_2Cl$ 、 $-COCl$ 、 $-CO$
 OH 、 $-CN$ 又は $-NCO$ を示す。〕

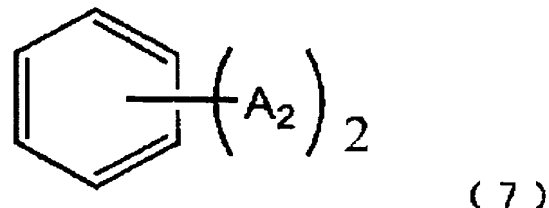
【化6】



〔式(6)中、 R_1 は炭素数3～20のアルキル基であ
 り、 R_2 は炭素数3～20のアルキル基であり、 R_3 は炭
 素数1～2のアルキル基であり、 k は1から4の整数で
 あり、 X は無機性または有機性のアニオンであり、 $m1$
 は、アニオン X の価数を n としたとき、 n と $m1$ との積
 が1となる数である。〕

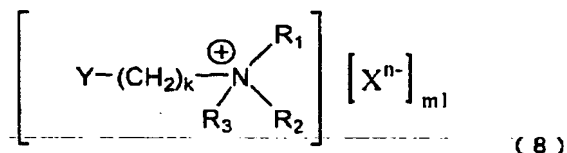
【請求項6】 下記式(7)の化合物と下記式(8)の
 化合物との反応により合成することを特徴とする請求項
 1記載の第四アンモニウム塩化合物の製造方法。

【化7】



〔式(7)中、 A_2 は $-CH_2OH$ 、 $-COOCH_3$ 又は
 $-COOC_2H_5$ から選ばれる。〕

【化8】



〔式(8)中、 R_1 は炭素数3～20のアルキル基であ
 り、 R_2 は炭素数3～20のアルキル基であり、 R_3 は炭
 素数1～2のアルキル基であり、 k は1から4の整数で
 あり、 Y は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子又は水酸基
 であり、 X は無機性または有機性のアニオンであり、 $m1$
 は、アニオン X の価数を n としたとき、 n と $m1$ との
 積が1となる数である。〕

【請求項7】 請求項2～6にそれぞれ記載の製造方法
 によって製造された第四アンモニウム塩化合物をイオン
 交換によりアニオン交換した請求項1に記載の第四アン
 モニウム塩化合物。

【請求項8】 請求項1又は請求項7記載の第四アンモ
 ニウム塩化合物を含有する抗菌剤又は防黴剤。

【請求項9】 請求項1又は請求項7記載の第四アンモ
 ニウム塩化合物を含有する消毒剤。

【請求項10】 請求項1又は請求項7記載の第四アン
 モニウム塩化合物を含有する医薬品または化粧品。

【請求項11】 請求項1又は請求項7記載の第四アン
 モニウム塩化合物を含有する医薬品用防腐剤又は化粧品
 用防腐剤。

【請求項12】 請求項1又は請求項7記載の第四アン
 モニウム塩化合物を含有する点眼剤。

【請求項13】 請求項1又は請求項7記載の第四アン
 モニウム塩化合物を防腐剤として含有する点眼剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な第四アンモ
 ニウム塩化合物とその製造方法に関するものであり、本
 発明の化合物は抗菌剤、消毒剤および防腐剤として、医
 薬品用、化粧品用および点眼剤などの眼科領域用などの
 防腐剤、抗菌剤又は防黴剤などとして有用なものである。

【0002】

【従来の技術】抗菌活性を有する第四アンモニウム塩化
 合物は古くから知られ、現在も広く抗菌剤および消毒剤
 等として一般に用いられている。しかし、このような化
 合物は通常、殺菌力、抗菌力が糖質、蛋白質及び脂質な
 どに拮抗され、またpHの低い酸性領域では殺菌力等が
 低下してしまう。また、芽胞に効果が低い等の欠点があ

る。

【0003】 前述の欠点を解決する方法として、Pharmazie, 38(5) 308-310(1983)などで、1つの分子内に2つの第四アンモニウム塩構造を持つ化合物が提案されている。この文献記載の化合物は、2つの第四アンモニウムがポリメチレンにて結合されたものである。これらの化合物は前述の課題を解決しているものの、抗菌力が充分でなくほとんど使用されていない。更に、特開平6-321902号公報や特開平10-114604号公報などでもピリジンおよびキノリン等芳香族系の第四アンモニウムを1つの分子内に2個持つ構造からなる抗菌剤が提案されている。これら公報記載の化合物は、高い抗菌活性を有し、抗菌性能の点では良好な物であり、実際に抗菌剤として利用されている。しかし、これらの化合物は塩化ベンザルコニウムに比べ高い抗菌活性を有するものの、人体に対する安全性が充分でない点で改善が望まれていた。また、Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 5(4) 57-362 (1995)には、ビフェニルにトリブチルアンモニオメチル基が結合した化合物についてプラジキニンレセプターに対する結合力を検討したことが報告されているが、抗菌活性は言及されていない。

【0004】

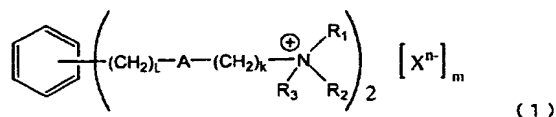
【発明が解決しようとする課題】 本発明は、高い抗菌活性と広い抗菌スペクトルを示し、且つ人体に対し安全性の高い抗菌剤、消毒剤および防腐剤などを提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記式(1)で示される第四アンモニウム塩化合物である。

【0006】

【化9】



【0007】 式(1)中、 R_1 は炭素数3~20のアルキル基であり、 R_2 は炭素数3~20のアルキル基であり、 R_3 は炭素数1~2のアルキル基であり、Aは CONR_{13} 、 NR_{13}CO 、 COO 、 OOC 、 O 、 NR_{13}COO または $\text{NR}_{13}\text{CONR}_{13}$ を示し、 R_{13} は水素原子または炭素数1~4のアルキル基を示し、Lは0または1であり、kは1から4の整数であり、Xは無機性または有機性のアニオンであり、mは、アニオンXの価数をnとし

たとき、nとmとの積が2となる数である。

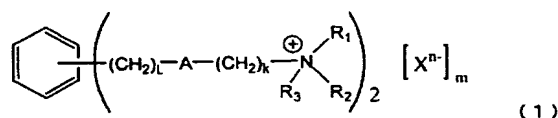
【0008】 さらに本発明の第四アンモニウム塩化合物の製造方法に関する。また、本発明の第四アンモニウム塩化合物を用いる消毒剤、殺菌剤、防黴剤および防腐剤などに関する。

【発明の実施の形態】 A. 新規化合物本発明は、下記

(1) 式で表わされる新規な第四アンモニウム塩化合物である。

【0009】

【化10】



【0010】 式(1)中、 R_1 は炭素数3~20のアルキル基であり、 R_2 は炭素数3~20のアルキル基であり、 R_3 は炭素数1~2のアルキル基であり、Aは CONR_{13} 、 NR_{13}CO 、 COO 、 OOC 、 O 、 NR_{13}COO または $\text{NR}_{13}\text{CONR}_{13}$ を示し、 R_{13} は水素原子または炭素数1~4のアルキル基を示し、Lは0または1であり、kは1から4の整数であり、Xは無機性または有機性のアニオンであり、mは、アニオンXの価数をnとしたとき、nとmとの積が2となる数である。

【0011】 上記式(1)において、 R_3 がメチル基またはエチル基、 R_1 および R_2 はそれぞれ炭素数3~20のアルキル基が使用できるが、抗菌性能のためにはそれぞれ炭素数4~16のものが好ましく、更には炭素数4~12のものがより好ましく、更にはそれぞれ炭素数5~8のものが好ましい。 R_1 および R_2 の炭素数は、それぞれ異なっても良い。

【0012】 上記式(1)のAは CONR_{13} 、 NR_{13}CO 、 COO 、 OOC 、 O 、 NR_{13}COO または $\text{NR}_{13}\text{CONR}_{13}$ などであり、 R_{13} は水素原子または炭素数1~4のアルキル基を示す。具体的なAは $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ 、 $-\text{CON}(\text{C}_3\text{H}_7)-$ 、 $-\text{CON}(\text{C}_4\text{H}_9)-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 、 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}-$ 、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CO}-$ 、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OOC}-$ 、 $-\text{OOC}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCOO}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ などを示す。どの結合であっても抗菌性能や安全性に特に問題はない。

【0013】 上記式(1)のXは無機性または有機性のアニオンであり、好ましい例として、ヨウ素イオン、臭素イオン、塩素イオン、フッ素イオン、ヨウ素酸イオン、

臭素酸イオン、塩素酸イオン、過ヨウ素酸イオン、過塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、次亜塩素酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオン又は下記式(9)～(12)で表されるアニオン等である。安全性や使用環境に問題がなければ、特にこれらに限定されるものではない。

【0014】式(1)の化合物にアニオンXが結合する数(m)は、アニオンXの価数をnとしたとき、nとmとの積が2となる数であり、例えば、アニオンXが2価の場合には1であり、1価の場合には2である。

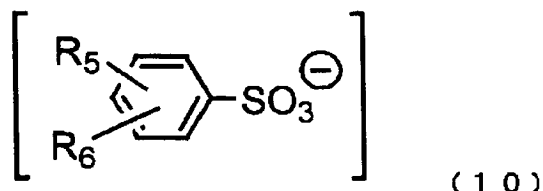
【0015】

【化11】 $R_4SO_4^-$ (9)

【0016】式(9)中、 R_4 は炭素数1～2のアルキル基を表す。

【0017】

【化12】



【0018】式(10)中、 R_5 及び R_6 はそれぞれ水素原子、炭素数1～12のアルキル基、またはカルボキシル基を表す。

【0019】

【化13】 R_7COO^- (11)

【0020】式(11)中、 R_7 は水酸基またはカルボニル基を有しても良い炭素数1～7のアルキル基または炭素数2～8のアルケニル基を表す。

【0021】

【化14】

$^-\text{OOC}-(R_8)_p-\text{COO}^-$ (12)

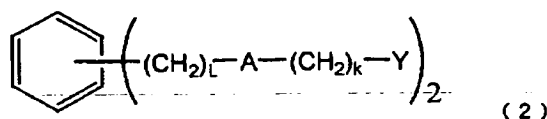
【0022】式(12)中、pは0または1であり、pが1のとき R_8 は水酸基を有しても良い炭素数1～8のアルキル基または炭素数2～8のアルケニレン基である。

【0023】B. 新規化合物の製造方法上記式(1)で表わされる第四アンモニウム塩化合物は、以下に述べる代表的な方法により製造可能である。

【0024】B-1. 第1種の製造方法上記式(1)で表わされる第四アンモニウム塩化合物の製造方法のひとつは、下記式(2)のハロゲン化物と下記式(13)の第3アミンとの反応により製造する方法である。

【0025】

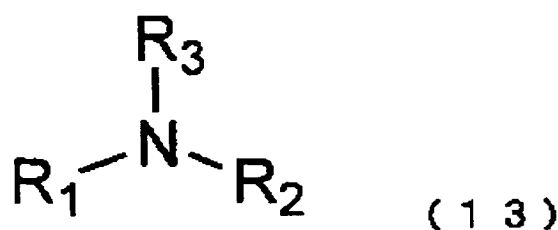
【化15】



【0026】式(2)中、Aは CONR_{13} 、 NR_{13}CO 、 COO 、 OOC 、 O 、 NR_{13}COO または $\text{NR}_{13}\text{CONR}_{13}$ を示し、 R_{13} は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、Lは0または1であり、kは1から4の整数であり、Yは塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。

【0027】

【化16】



【0028】式(13)中、 R_1 は炭素数3～20のアルキル基であり、 R_2 は炭素数3～20のアルキル基であり、 R_3 は炭素数1～2のアルキル基である。

【0029】上記一般式(2)の化合物の例としては、N, N'-ビス(クロロメチル)フタルアミド、N, N'-ビス(ブロモメチル)フタルアミド、N, N'-ビス(イオドメチル)フタルアミド、N, N'-ビス(2-クロロエチル)フタルアミド、N, N'-ビス(2-ブロモエチル)フタルアミド、N, N'-ビス(2-イオドエチル)フタルアミド、N, N'-ビス(3-クロロプロピル)フタルアミド、N, N'-ビス(3-ブロモプロピル)フタルアミド、N, N'-ビス(3-イオドプロピル)フタルアミド、N, N'-ビス(4-クロロブチル)フタルアミド、N, N'-ビス(4-ブロモブチル)フタルアミド、N, N'-ビス(4-イオドブチル)フタルアミド、N, N'-ビス(クロロメチル)イソフタルアミド、N, N'-ビス(ブロモメチル)イソフタルアミド、N, N'-ビス(イオドメチル)イソフタルアミド、N, N'-ビス(2-クロロエチル)イソフタルアミド、N, N'-ビス(2-ブロモエチル)イソフタルアミド、N, N'-ビス(2-イオドエチル)イソフタルアミド、N, N'-ビス(3-クロロプロピル)イソフタルアミド、N, N'-ビス(3-ブロモプロピル)イソフタルアミド、N, N'-ビス(3-イオ

ロロエチル) エステル、テレフタル酸ビス (2-ブロモ
 エチル) エステル、テレフタル酸ビス (2-イオドエチ
 ル) エステル、テレフタル酸ビス (3-クロロプロピ
 ル) エステル、テレフタル酸ビス (3-ブロモプロピ
 ル) エステル、テレフタル酸ビス (3-イオドプロピ
 ル) エステル、テレフタル酸ビス (4-クロロブチル)
 エステル、テレフタル酸ビス (4-ブロモブチル) エス
 テル、テレフタル酸ビス (4-イオドブチル) エステ
 ル; 1, 2-ビス (クロロアセトキシメチル) フェニレ
 ン、1, 2-ビス (ブロモアセトキシメチル) フェニレ
 ン、1, 2-ビス (イオドアセトキシメチル) フェニレ
 ン、1, 2-ビス (3-クロロプロピオニロキシメチ
 ル) フェニレン、1, 2-ビス (3-ブロモプロピオニ
 ロキシメチル) フェニレン、1, 2-ビス (3-イオド
 プロピオニロキシメチル) フェニレン、1, 2-ビス

レン、1、4-ビス (4-イオドブチロキシメチル) フェニレン、1、4-ビス (5-クロロペンタノニロキシメチル) フェニレン、1、4-ビス (5-クロロペンタノニロキシメチル) フェニレン、1、4-ビス (5-イオドペンタノニロキシメチル) フェニレン；1、2-ビス (クロロメトキシメチル) ベンゼン、1、2-ビス (ブロモメトキシメチル) ベンゼン、1、2-ビス (イオドメトキシメチル) ベンゼン、1、2-ビス (ヒドロキシメトキシメチル) ベンゼン、1、2-ビス (2-クロロエトキシメチル) ベンゼン、1、2-ビス (2-ブロモエトキシメチル) ベンゼン、1、2-ビス (2-イオドエトキシメチル) ベンゼン、1、2-ビス (2-ヒドロキシエトキシメチル) ベンゼン、1、2-ビス (3-クロロプロキシメチル) ベンゼン、1、2-ビス (3-ブロモプロキシメチル) ベンゼン、1、2-ビス (3-イオドプロキシメチル) ベンゼン、1、2-ビス (3-ヒドロキシプロキシメチル) ベンゼン、1、2-ビス (4-クロロブトキシメチル) ベンゼン、1、2-ビス (2-ブロモブトキシメチル) ベンゼン、1、2-ビス (3-イオドブトキシメチル) ベンゼン、1、2-ビス (2-ヒドロキシブトキシメチル) ベンゼン、1、3-ビス (クロロメトキシメチル) ベンゼン、1、3-ビス (ブロモメトキシメチル) ベンゼン、1、3-ビス (イオドメトキシメチル) ベンゼン、1、3-ビス (ヒドロキシメトキシメチル) ベンゼン、1、3-ビス (2-クロロエトキシメチル) ベンゼン、1、3-ビス (2-ブロモエトキシメチル) ベンゼン、1、3-ビス (2-イオドエトキシメチル) ベンゼン、1、3-ビス (2-ヒドロキシエトキシメチル) ベンゼン、1、3-ビス (3-クロロプロキシメチル) ベンゼン、1、3-ビス (3-ブロモプロキシメチル) ベンゼン、1、3-ビス (3-イオドプロキシメチル) ベンゼン、1、3-ビス (3-ヒドロキシプロキシメチル) ベンゼン、1、3-ビス (4-クロロブトキシメチル) ベンゼン、1、3-ビス (2-ブロモブトキシメチル) ベンゼン、1、3-ビス (3-イオドブトキシメチル) ベンゼン、1、3-ビス (2-ヒドロキシブトキシメチル) ベンゼン、1、4-ビス (クロロメトキシメチル) ベンゼン、1、4-ビス (ブロモメトキシメチル) ベンゼン、1、4-ビス (イオドメトキシメチル) ベンゼン、1、4-ビス (ヒドロキシメトキシメチル) ベンゼン、1、4-ビス (2-クロロエトキシメチル) ベンゼン、1、4-ビス (2-ブロモエトキシメチル) ベンゼン、1、4-ビス (2-イオドエトキシメチル) ベンゼン、1、4-ビス (2-ヒ

ドロキシエトキシメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-クロロプロキシメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-ブロモプロキシメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-イオドプロキシメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-ヒドロキシプロキシメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-クロロブトキシメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (2-ブロモブトキシメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-イオドブトキシメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (2-ヒドロキシブトキシメチル) ベンゼン; 1, 3-フェニレンジカルバミン酸ビス (クロロメチル) エステル、1, 3-フェニレンジカルバミン酸ビス (ブロモメチル) エステル、1, 3-フェニレンジカルバミン酸ビス (イオドメチル) エステル、1, 3-フェニレンジカルバミン酸ビス (2-クロロエチル) エステル、1, 3-フェニレンジカルバミン酸ビス (2-ブロモエチル) エステル、1, 3-フェニレンジカルバミン酸ビス (2-イオドエチル) エステル、1, 3-フェニレンジカルバミン酸ビス (3-クロロプロピル) エステル、1, 3-フェニレンジカルバミン酸ビス (3-ブロモプロピル) エステル、1, 3-フェニレンジカルバミン酸ビス (3-イオドプロピル) エステル、1, 3-フェニレンジカルバミン酸ビス (4-クロロブチル) エステル、1, 3-フェニレンジカルバミン酸ビス (4-ブロモブチル) エステル、1, 3-フェニレンジカルバミン酸ビス (4-イオドブチル) エステル、1, 4-フェニレンジカルバミン酸ビス (クロロメチル) エステル、1, 4-フェニレンジカルバミン酸ビス (ブロモメチル) エステル、1, 4-フェニレンジカルバミン酸ビス (イオドメチル) エステル、1, 4-フェニレンジカルバミン酸ビス (2-クロロエチル) エステル、1, 4-フェニレンジカルバミン酸ビス (2-ブロモエチル) エステル、1, 4-フェニレンジカルバミン酸ビス (2-イオドエチル) エステル、1, 4-フェニレンジカルバミン酸ビス (3-クロロプロピル) エステル、1, 4-フェニレンジカルバミン酸ビス (3-ブロモプロピル) エステル、1, 4-フェニレンジカルバミン酸ビス (3-イオドプロピル) エステル、1, 4-フェニレンジカルバミン酸ビス (4-クロロブチル) エステル、1, 4-フェニレンジカルバミン酸ビス (4-ブロモブチル) エステル、1, 4-フェニレンジカルバミン酸ビス (4-イオドブチル) エステル; 1, 3-フェニレンビス [3- (クロロメチル) ウレイド]、1, 3-フェニレンビス [3- (ブロモメチル) ウレイド]、1, 3-フェニレンビス [3- (イオドメチル) ウレイド]、1, 3-フェニレ

ンビス [3- (2-クロロエチル) ウレイド]、1, 3-フェニレンビス [3- (2-ブロモエチル) ウレイド]、1, 3-フェニレンビス [3- (2-イオドエチル) ウレイド]、1, 3-フェニレンビス [3- (3-クロロプロピル) ウレイド]、1, 3-フェニレンビス [3- (3-ブロモプロピル) ウレイド]、1, 3-フェニレンビス [3- (3-イオドプロピル) ウレイド]、1, 3-フェニレンビス [3- (4-クロロブチル) ウレイド]、1, 3-フェニレンビス [3- (4-ブロモブチル) ウレイド]、1, 3-フェニレンビス [3- (4-イオドブチル) ウレイド]、1, 4-フェニレンビス [3- (クロロメチル) ウレイド]、1, 4-フェニレンビス [3- (ブロモメチル) ウレイド]、1, 4-フェニレンビス [3- (イオドメチル) ウレイド]、1, 4-フェニレンビス [3- (2-クロロエチル) ウレイド]、1, 4-フェニレンビス [3- (2-ブロモエチル) ウレイド]、1, 4-フェニレンビス [3- (2-イオドエチル) ウレイド]、1, 4-フェニレンビス [3- (3-クロロプロピル) ウレイド]、1, 4-フェニレンビス [3- (3-ブロモプロピル) ウレイド]、1, 4-フェニレンビス [3- (3-イオドプロピル) ウレイド]、1, 4-フェニレンビス [3- (4-クロロブチル) ウレイド]、1, 4-フェニレンビス [3- (4-ブロモブチル) ウレイド]、1, 4-フェニレンビス [3- (4-イオドブチル) ウレイド] などのハロゲン化物が挙げられる。

【0030】また、式 (13) の化合物の例としては、N-メチル-N, N-ジブチルアミン、N-メチル-N, N-ジペンチルアミン、N-メチル-N, N-ジヘキシルアミン、N-メチル-N, N-ジヘプチルアミン、N-メチル-N, N-ジオクチルアミン、N-メチル-N, N-ジノニルアミン、N-メチル-N, N-ジデシルアミン、N-メチル-N, N-ジウンデシルアミン、N-メチル-N, N-ジドデシルアミン、N-エチル-N, N-ジブチルアミン、N-エチル-N, N-ジペンチルアミン、N-エチル-N, N-ジヘキシルアミン、N-エチル-N, N-ジヘプチルアミン、N-エチル-N, N-ジオクチルアミン、N-エチル-N, N-ジノニルアミン、N-エチル-N, N-ジデシルアミン、N-エチル-N, N-ジウンデシルアミン、N-エチル-N, N-ジドデシルアミンなどの第3アミンが挙げられる。

【0031】上記式 (2) のハロゲン化物に対し、上記式 (13) の第3アミンの使用割合は、上記式 (2) の化合物1モルに対して上記式 (13) の化合物を2モル

以上、例えば2.0モル～2.3モルの割合で用いれば良い。

【0032】反応溶媒は特に限定されないが、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール及び2-メトキシエタノールなどのアルコール類、水とアルコールとの混合溶液、又はクロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素などのハロゲン系溶媒、更にはN、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ニトロメタン、ニトロエタン、アセトニトリルなどの非プロトン性溶媒が好適に用いられる。

【0033】反応雰囲気については、大気中でも合成は可能だが、窒素雰囲気下での反応がより望ましい。反応温度については、一般に80℃以上であれば、1時間から40時間にて反応は完了する。

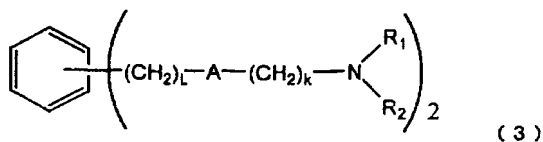
【0034】また、上記の反応は、適当な溶媒存在下でオートクレーブ中で加圧下、好ましくは10～100MPa（メガパスカル）において50～100℃の温度で行うこともできる。反応時間は通常5時間から120時間とすることができる。

【0035】上記式（2）の化合物で、Yが塩素や臭素の場合、溶媒や反応温度によっては反応に時間が掛かる場合がある。その際には反応速度を上げるために反応補助剤として例えばヨウ化カリウムなどを加えることができる。このとき反応補助剤は溶媒中に可溶であっても不溶であっても反応に影響はない。

【0036】B-2. 第2種の製造方法上記式(1)で表される第四アンモニウム塩化合物の製造方法のひとつは、下記式(3)の第3アミンと、下記式(14)の四級化剤を反応させる方法である。

【 0 0 3 7 】

【化 1 7】



【0038】式(3)中、 R_1 は炭素数3～20のアルキル基であり、 R_2 は炭素数3～20のアルキル基であり、 A は $CONR_{13}$ 、 $NR_{13}CO$ 、 COO 、 OOC 、 O 、 $NR_{13}COO$ または $NR_{13}CONR_{13}$ を示し、 R_{13} は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、 L は0または1であり、 k は1から4の整数である。

【 0 0 3 9 】

【化18】 R_3-Y_2 (14)

【0040】式(14)中、 R_3 は炭素数1~2のアルキル基を表し、 Y_2 は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または下記式(15)、(16)の基のいずれかを表す。

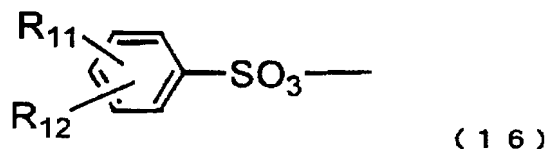
【 0 0 4 1 】

【化 19】 R_8-SO_4- (15)

【0042】式(15)中、R₈は炭素数1～2のアルキル基を表す。

【 0 0 4 3 】

【化20】



【0044】式(16)中、 R_{11} 及び R_{12} はそれぞれ水素原子、炭素数1～12のアルキル基、又はカルボキシル基を表す。

[illegible]

ル] フェニレン、1, 3-ビス [3- (N-ジブチルアミノ) プロピオニロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [3- (N-ジペンチルアミノ) プロピオニロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [3- (N-ジヘキシルアミノ) プロピオニロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [3- (N-ジヘプチルアミノ) プロピオニロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [3- (N-ジオクチルアミノ) プロピオニロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [3- (N-ジノニルアミノ) プロピオニロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [3- (N-ジデシルアミノ) プロピオニロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [3- (N-ジウンデシルアミノ) プロピオニロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [3- (N-ジドデシルアミノ) プロピオニロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [4- (N-ジブチルアミノ) ブチリロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [4- (N-ジペンチルアミノ) ブチリロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [4- (N-ジヘキシルアミノ) ブチリロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [4- (N-ジヘプチルアミノ) ブチリロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [4- (N-ジオクチルアミノ) ブチリロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [4- (N-ジノニルアミノ) ブチリロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [4- (N-ジデシルアミノ) ブチリロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [4- (N-ジウンデシルアミノ) ブチリロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [4- (N-ジドデシルアミノ) ブチリロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [5- (N-ジブチルアミノ) ペンタノニロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [5- (N-ジペンチルアミノ) ペンタノニロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [5- (N-ジヘキシルアミノ) ペンタノニロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [5- (N-ジヘプチルアミノ) ペンタノニロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [5- (N-ジオクチルアミノ) ペンタノニロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [5- (N-ジノニルアミノ) ペンタノニロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [5- (N-ジデシルアミノ) ペンタノニロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [5- (N-ジウンデシルアミノ) ペンタノニロキシメチル] フェニレン、1, 3-ビス [5- (N-ジドデシルアミノ) ペンタノニロキシメチル] フェニレン、1, 4-ビス [(N-ジブチルアミノ) アセトキシメチル] フェニレン、1, 4-ビス [(N-ジペンチルアミノ) アセトキシメチル] フェ

レン、1，4-ビス〔（N-ジヘキシルアミノ）アセ
 トキシメチル〕フェニレン、1，4-ビス〔（N-ジヘ
 プチルアミノ）アセトキシメチル〕フェニレン、1，4
 -ビス〔（N-ジオクチルアミノ）アセトキシメチル〕
 フェニレン、1，4-ビス〔（N-ジノニルアミノ）ア
 セトキシメチル〕フェニレン、1，4-ビス〔（N-ジ
 デシルアミノ）アセトキシメチル〕フェニレン、1，4
 -ビス〔（N-ジウンデシルアミノ）アセトキシメチ
 ル〕フェニレン、1，4-ビス〔（N-ジドデシルアミ
 ノ）アセトキシメチル〕フェニレン、1，4-ビス〔3
 -（N-ジブチルアミノ）プロピオニロキシメチル〕フ
 エニレン、1，4-ビス〔3-（N-ジペンチルアミ
 ノ）プロピオニロキシメチル〕フェニレン、1，4-ビ
 ス〔3-（N-ジヘキシルアミノ）プロピオニロキシメ
 チル〕フェニレン、1，4-ビス〔3-（N-ジヘプチ
 ルアミノ）プロピオニロキシメチル〕フェニレン、1，
 4-ビス〔3-（N-ジオクチルアミノ）プロピオニロ
 キシメチル〕フェニレン、1，4-ビス〔3-（N-ジ
 ノニルアミノ）プロピオニロキシメチル〕フェニレン、
 1，4-ビス〔3-（N-ジデシルアミノ）プロピオニ
 ロキシメチル〕フェニレン、1，4-ビス〔3-（N-
 ジウンデシルアミノ）プロピオニロキシメチル〕フェ
 ニレン、1，4-ビス〔3-（N-ジドデシルアミノ）プ
 ロピオニロキシメチル〕フェニレン、1，4-ビス〔4
 -（N-ジブチルアミノ）ブチロキシメチル〕フェニ
 レン、1，4-ビス〔4-（N-ジペンチルアミノ）ブ
 チロキシメチル〕フェニレン、1，4-ビス〔4-
 （N-ジヘキシルアミノ）ブチロキシメチル〕フェニ
 レン、1，4-ビス〔4-（N-ジヘプチルアミノ）ブ
 チロキシメチル〕フェニレン、1，4-ビス〔4-
 （N-ジオクチルアミノ）ブチロキシメチル〕フェニ
 レン、1，4-ビス〔4-（N-ジノニルアミノ）ブチ
 ロキシメチル〕フェニレン、1，4-ビス〔4-（N-
 ジデシルアミノ）ブチロキシメチル〕フェニレン、
 1，4-ビス〔4-（N-ジウンデシルアミノ）ブチロ
 キシメチル〕フェニレン、1，4-ビス〔4-（N-ジ
 ドデシルアミノ）ブチロキシメチル〕フェニレン、
 1，4-ビス〔5-（N-ジブチルアミノ）ペンタノ
 ロキシメチル〕フェニレン、1，4-ビス〔5-（N-
 ジペンチルアミノ）ペンタノロキシメチル〕フェニレ
 ン、1，4-ビス〔5-（N-ジヘキシルアミノ）ペン
 タノロキシメチル〕フェニレン、1，4-ビス〔5-
 （N-ジヘプチルアミノ）ペンタノロキシメチル〕フ
 エニレン、1，4-ビス〔5-（N-ジオクチルアミ

ノ) ペンタノニロキシメチル] フェニレン、1, 4-ビス [5- (N-ジノニルアミノ) ペンタノニロキシメチル] フェニレン、1, 4-ビス [5- (N-ジデシルアミノ) ペンタノニロキシメチル] フェニレン、1, 4-ビス [5- (N-ジウンデシルアミノ) ペンタノニロキシメチル] フェニレン、1, 4-ビス [5- (N-ジドデシルアミノ) ペンタノニロキシメチル] フェニレン、; 1, 2-フェニレンジオキシビス [(N-ジメチルアミノ) メチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [(N-ジペンチルアミノ) メチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [(N-メジヘキシルアミノ) メチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [(N-ジヘプチルアミノ) メチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [(N-ジオクチルアミノ) メチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [(N-ジノニルアミノ) メチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [(N-ジデシルアミノ) メチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [(N-ジウンデシルアミノ) メチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [(N-ジドデシルアミノ) メチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [2- (N-ジブチルアミノ) エチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [2- (N-ジペンチルアミノ) エチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [2- (N-ジヘキシルアミノ) エチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [2- (N-ジヘプチルアミノ) エチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [2- (N-ジオクチルアミノ) エチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [2- (N-ジノニルアミノ) エチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [2- (N-ジデシルアミノ) エチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [2- (N-ジウンデシルアミノ) エチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [2- (N-ジドデシルアミノ) エチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [3- (N-ジブチルアミノ) プロピル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [3- (N-ジペンチルアミノ) プロピル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [3- (N-ジヘキシルアミノ) プロピル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [3- (N-ジヘプチルアミノ) プロピル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [3- (N-ジオクチルアミノ) プロピル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビス [3- (N-ジノニルアミノ) プロピル] エーテル、1, 2-

[illegible]

チル] エーテル、1, 3-フェニレンジオキシビス [2-
 (N-ジドデシルアミノ) エチル] エーテル、1, 3-
 フェニレンジオキシビス [3- (N-ジブチルアミ
 ノ) プロピル] エーテル、1, 3-フェニレンジオキシ
 ビス [3- (N-ジペンチルアミノ) プロピル] エーテ
 ル、1, 3-フェニレンジオキシビス [3- (N-ジヘ
 キシルアミノ) プロピル] エーテル、1, 3-フェニレ
 ンジオキシビス [3- (N-ジヘプチルアミノ) プロピ
 ル] エーテル、1, 3-フェニレンジオキシビス [3-
 (N-ジオクチルアミノ) プロピル] エーテル、1, 3-
 フェニレンジオキシビス [3- (N-ジノニルアミ
 ノ) プロピル] エーテル、1, 3-フェニレンジオキシ
 ビス [3- (N-ジデシルアミノ) プロピル] エーテル、
 1, 3-フェニレンジオキシビス [3- (N-ジウンデ
 シルアミノ) プロピル] エーテル、1, 3-フェニレン
 ジオキシビス [3- (N-ジドデシルアミノ) プロピ
 ル] エーテル、1, 3-フェニレンジオキシビス [4-
 (N-ジブチルアミノ) ブチル] エーテル、1, 3-フ
 エニレンジオキシビス [4- (N-ジペンチルアミノ)
 ブチル] エーテル、1, 3-フェニレンジオキシビス
 [4- (N-ジヘキシルアミノ) ブチル] エーテル、1,
 3-フェニレンジオキシビス [4- (N-ジヘプチルア
 ミノ) ブチル] エーテル、1, 3-フェニレンジオキシ
 ビス [4- (N-ジオクチルアミノ) ブチル] エーテル、
 1, 3-フェニレンジオキシビス [4- (N-ジノニル
 アミノ) ブチル] エーテル、1, 3-フェニレンジオキ
 シビス [4- (N-ジデシルアミノ) ブチル] エーテル、
 1, 3-フェニレンジオキシビス [4- (N-ジウンデ
 シルアミノ) ブチル] エーテル、1, 3-フェニレン
 ジオキシビス [4- (N-ジドデシルアミノ) ブチル] エ
 ーテル、1, 4-フェニレンジオキシビス [(N-ジメ
 チルアミノ) メチル] エーテル、1, 4-フェニレン
 ジオキシビス [(N-ジペンチルアミノ) メチル] エーテ
 ル、1, 4-フェニレンジオキシビス [(N-メジヘキ
 シルアミノ) メチル] エーテル、1, 4-フェニレン
 ジオキシビス [(N-ジヘプチルアミノ) メチル] エーテ
 ル、1, 4-フェニレンジオキシビス [(N-ジオクチ
 ルアミノ) メチル] エーテル、1, 4-フェニレンジオ
 キシビス [(N-ジノニルアミノ) メチル] エーテル、
 1, 4-フェニレンジオキシビス [(N-ジデシルアミ
 ノ) メチル] エーテル、1, 4-フェニレンジオキシビ
 ス [(N-ジウンデシルアミノ) メチル] エーテル、1,
 4-フェニレンジオキシビス [(N-ジドデシルアミ
 ノ) メチル] エーテル、1, 4-フェニレンジオキシビ

ス [2- (N-ジブチルアミノ) エチル] エーテル、1,
 4-フェニレンジオキシビス [2- (N-ジペンチルア
 ミノ) エチル] エーテル、1, 4-フェニレンジオキシ
 ビス [2- (N-ジヘキシルアミノ) エチル] エーテル、
 1, 4-フェニレンジオキシビス [2- (N-ジヘプチ
 ルアミノ) エチル] エーテル、1, 4-フェニレンジオ
 キシビス [2- (N-ジオクチルアミノ) エチル] エー
 テル、1, 4-フェニレンジオキシビス [2- (N-ジ
 ノニルアミノ) エチル] エーテル、1, 4-フェニレン
 ジオキシビス [2- (N-ジデシルアミノ) エチル] エ
 ーテル、1, 4-フェニレンジオキシビス [2- (N-
 ジウンデシルアミノ) エチル] エーテル、1, 4-フェ
 ニレンジオキシビス [2- (N-ジドデシルアミノ) エ
 チル] エーテル、1, 4-フェニレンジオキシビス [3-
 (N-ジブチルアミノ) プロピル] エーテル、1, 4-
 フェニレンジオキシビス [3- (N-ジペンチルアミ
 ノ) プロピル] エーテル、1, 4-フェニレンジオキシ
 ビス [3- (N-ジヘキシルアミノ) プロピル] エーテ
 ル、1, 4-フェニレンジオキシビス [3- (N-ジヘ
 プチルアミノ) プロピル] エーテル、1, 4-フェニレ
 ンジオキシビス [3- (N-ジオクチルアミノ) プロピ
 ル] エーテル、1, 4-フェニレンジオキシビス [3-
 (N-ジノニルアミノ) プロピル] エーテル、1, 4-
 フェニレンジオキシビス [3- (N-ジデシルアミノ)
 プロピル] エーテル、1, 4-フェニレンジオキシビス
 [3- (N-ジウンデシルアミノ) プロピル] エーテル、
 1, 4-フェニレンジオキシビス [3- (N-ジドデシ
 ルアミノ) プロピル] エーテル、1, 4-フェニレン
 ジオキシビス [4- (N-ジブチルアミノ) ブチル] エ
 ーテル、1, 4-フェニレンジオキシビス [4- (N-ジ
 ペンチルアミノ) ブチル] エーテル、1, 4-フェニレ
 ンジオキシビス [4- (N-ジヘキシルアミノ) ブチ
 ル] エーテル、1, 4-フェニレンジオキシビス [4-
 (N-ジヘプチルアミノ) ブチル] エーテル、1, 4-
 フェニレンジオキシビス [4- (N-ジオクチルアミ
 ノ) ブチル] エーテル、1, 4-フェニレンジオキシビ
 ス [4- (N-ジノニルアミノ) ブチル] エーテル、1,
 4-フェニレンジオキシビス [4- (N-ジデシルアミ
 ノ) ブチル] エーテル、1, 2-フェニレンジオキシビ
 ス [4- (N-ジウンデシルアミノ) ブチル] エーテル、
 1, 4-フェニレンジオキシビス [4- (N-ジドデシ
 ルアミノ) ブチル] エーテル、; 1, 3-フェニレン
 ジカルバミン酸ビス [(N-ジブチルアミノ) メチル] エ
 ステル、1, 3-フェニレンジカルバミン酸ビス [(N

フェニレンビス {3- [(N-ジヘキシルアミノ) メチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [(N-ジヘプチルアミノ) メチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [(N-ジオクチルアミノ) メチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [(N-ジノニルアミノ) メチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [(N-ジデシルアミノ) メチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [(N-ジウンデシルアミノ) メチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [(N-ジドデシルアミノ) メチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [2- (N-ジブチルアミノ) エチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [2- (N-ジペンチルアミノ) エチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [2- (N-ジヘキシルアミノ) エチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [2- (N-ジヘプチルアミノ) エチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [2- (N-ジオクチルアミノ) エチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [2- (N-ジノニルデシルアミノ) エチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [2- (N-ジデシルアミノ) エチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [2- (N-ジウンデシルアミノ) エチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [2- (N-ジドデシルアミノ) エチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [3- (N-ジブチルアミノ) プロピル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [3- (N-ジペンチルアミノ) プロピル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [3- (N-ジヘキシルアミノ) プロピル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [3- (N-ジヘプチルアミノ) プロピル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [3- (N-ジオクチルアミノ) プロピル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [3- (N-ジノニルアミノ) プロピル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [3- (N-ジデシルアミノ) プロピル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [3- (N-ジウンデシルアミノ) プロピル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [3- (N-ジドデシルアミノ) プロピル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [4- (N-ジブチルアミノ) ブチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [4- (N-ジペンチルアミノ) ブチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [4- (N-ジヘキシルアミノ) ブチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-

- [4- (N-ジヘプチルアミノ) ブチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [4- (N-ジオクチルアミノ) ブチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [4- (N-ジノニルアミノ) ブチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [4- (N-ジデシルアミノ) ブチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [4- (N-ジウンデシルアミノ) ブチル] ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3- [4- (N-ジドデシルアミノ) ブチル] ウレイド} 等が挙げられる。

【0046】また上記式(14)の化合物の例としては、塩化メタン、塩化エタン、臭化メタン、臭化エタン、ヨウ化メタン、ヨウ化エタン等のハロゲン化アルキル、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等のジアルキル硫酸類、p-トルエンスルホン酸メチル、p-トルエンスルホン酸エチルなどのスルホン酸アルキル類等が挙げられる。

【0047】これらの反応は下記記載の適当な溶媒中で室温～120℃の温度において実施することができる。四級化剤は熱などにより失活するものも多いため、上記式(3)の第3アミンに対して、上記式(14)の四級化剤化合物は過剰に用いることが望ましい。4倍モル以上、より好ましくは6倍モル以上が好適である。

【0048】反応溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール及び2-メトキシエタノールなどのアルコール類、水とアルコールとの混合溶液、又はクロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン系溶媒、更にはN、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ニトロメタン、ニトロエタン、アセトニトリルなどの非プロトン性溶媒等が好適に用いられる。

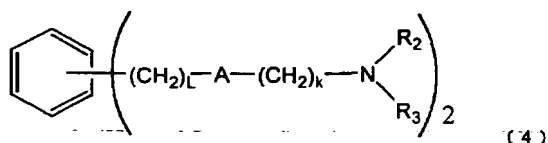
【0049】反応雰囲気については、大気中でも合成は可能だが、窒素雰囲気下での反応がより望ましい。反応温度については、一般に80℃以上であれば、1時間から40時間にて反応は完了する。

【0050】また、上記の反応は、上記記載の適当な溶媒存在下で、オートクレーブ中で加圧下、好ましくは10～100MPa(メガパスカル)において50～100℃の温度で行うこともできる。反応時間は通常5時間から120時間とすることができる。

【0051】B-3. 第3種の製造方法上記式(1)で表される第四アンモニウム塩を製造する方法のひとつは、下記式(4)の第3アミンと下記式(17)の四級化剤にて処理する方法である。

【0052】

【化21】



【0053】式(4)中、 R_2 は炭素数3～20のアルキル基であり、 R_3 は炭素数1～2のアルキル基であり、 A は CONR_{13} 、 NR_{13}CO 、 COO 、 OOC 、 O 、 N 、 R_{13}COO または $\text{NR}_{13}\text{CONR}_{13}$ を示し、 R_{13} は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、 L は0または1であり、 k は1から4の整数である。

【0054】

【化22】 $\text{R}_1 - \text{Y}_3$ (17)

【0055】式(17)中、 R_1 は炭素数3～20のアルキル基であり、 Y_3 は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または上記式(16)の基のいずれかを表す。

【0056】上記式(4)の化合物の例としては、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルブチルアミノ)エチル〕フタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルペンチルアミノ)エチル〕フタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルヘキシルアミノ)エチル〕フタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルヘブチルアミノ)エチル〕フタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルオクチルアミノ)エチル〕フタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルノニルアミノ)エチル〕フタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルデシルアミノ)エチル〕フタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルウンデシルアミノ)エチル〕フタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルドデシルアミノ)エチル〕フタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルブチルアミノ)エチル〕イソフタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルペンチルアミノ)エチル〕イソフタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルヘキシルアミノ)エチル〕イソフタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルヘブチルアミノ)エチル〕イソフタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルオクチルアミノ)エチル〕フタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルノニルアミノ)エチル〕イソフタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルデシルアミノ)エチル〕イソフタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルウンデシルアミノ)エチル〕イソフタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルドデシルアミノ)エチル〕イソフタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルブチルアミノ)エチル〕テレフタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルペンチルアミノ)エチル〕テレフタルアミド、

N 、 N' -ビス〔2-(メチルヘキシルアミノ)エチル〕テレフタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルヘブチルアミノ)エチル〕テレフタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルオクチルアミノ)エチル〕テレフタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルノニルアミノ)エチル〕テレフタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルデシルアミノ)エチル〕テレフタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルウンデシルアミノ)エチル〕テレフタルアミド、 N 、 N' -ビス〔2-(メチルドデシルアミノ)エチル〕テレフタルアミド、 N 、 N' -ジメチル- N 、 N' -ビス〔2-(メチルブチルアミノ)エチル〕テレフタルアミド、 N 、 N' -ジメチル- N 、 N' -ビス〔2-(メチルペンチルアミノ)エチル〕テレフタルアミド、 N 、 N' -ジメチル- N 、 N' -ビス〔2-(メチルヘキシルアミノ)エチル〕テレフタルアミド、 N 、 N' -ジメチル- N 、 N' -ビス〔2-(メチルヘブチルアミノ)エチル〕テレフタルアミド、 N 、 N' -ジメチル- N 、 N' -ビス〔2-(メチルオクチルアミノ)エチル〕テレフタルアミド、 N 、 N' -ジメチル- N 、 N' -ビス〔2-(メチルノニルアミノ)エチル〕テレフタルアミド、 N 、 N' -ジメチル- N 、 N' -ビス〔2-(メチルデシルアミノ)エチル〕テレフタルアミド、 N 、 N' -ジメチル- N 、 N' -ビス〔2-(メチルウンデシルアミノ)エチル〕テレフタルアミド、 N 、 N' -ジメチル- N 、 N' -ビス〔2-(メチルドデシルアミノ)エチル〕テレフタルアミド、 N 、 N' -ビス〔(N"-メチルブチルアミノ)アセチル〕フェニレンジアミン、 N 、 N' -ビス〔(N"-メチルペンチルアミノ)アセチル〕フェニレンジアミン、 N 、 N' -ビス〔(N"-メチルヘキシルアミノ)アセチル〕フェニレンジアミン、 N 、 N' -ビス〔(N"-メチルヘブチルアミノ)アセチル〕フェニレンジアミン、 N 、 N' -ビス〔(N"-メチルオクチルアミノ)アセチル〕フェニレンジアミン、 N 、 N' -ビス〔(N"-メチルノニルアミノ)アセチル〕フェニレンジアミン、 N 、 N' -ビス〔(N"-メチルデシルアミノ)アセチル〕フェニレンジアミン、 N 、 N' -ビス〔(N"-メチルウンデシルアミノ)アセチル〕フェニレンジアミン、 N 、 N' -ビス〔(N"-メチルドデシルアミノ)アセチル〕フェニレンジアミン、 N 、 N' -ビス〔3-(N"-メチルブチルアミノ)プロピオニル〕フェニレンジアミン、 N 、 N' -ビス〔3-(N"-メチルペンチルアミノ)プロピオニル〕フェニレンジアミン、 N 、 N' -ビス〔3-(N"-メチルヘキシル

アミノ) プロピオニル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔3－(N"－メチルヘプチルアミノ) プロピオニル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔3－(N"－メチルオクチルアミノ) プロピオニル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔3－(N"－メチルノニルアミノ) プロピオニル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔3－(N"－メチルデシルアミノ) プロピオニル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔3－(N"－メチルウンデシルアミノ) プロピオニル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔3－(N"－メチルドデシルアミノ) プロピオニル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔4－(N"－メチルブチルアミノ) ブチリル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔4－(N"－メチルペンチルアミノ) ブチリル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔4－(N"－メチルヘキシルアミノ) ブチリル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔4－(N"－メチルヘプチルアミノ) ブチリル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔4－(N"－メチルオクチルアミノ) ブチリル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔4－(N"－メチルノニルアミノ) ブチリル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔4－(N"－メチルデシルアミノ) ブチリル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔4－(N"－メチルウンデシルアミノ) ブチリル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔4－(N"－メチルドデシルアミノ) ブチリル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔5－(N"－メチルブチルアミノ) ペンチリル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔5－(N"－メチルペンチルアミノ) ペンチリル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔5－(N"－メチルヘキシルアミノ) ペンチリル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔5－(N"－メチルヘプチルアミノ) ペンチリル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔5－(N"－メチルオクチルアミノ) ペンチリル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔5－(N"－メチルノニルアミノ) ペンチリル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔5－(N"－メチルデシルアミノ) ペンチリル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔5－(N"－メチルウンデシルアミノ) ペンチリル] フェニレンジアミン、N、N'－ビス〔5－(N"－メチルドデシルアミノ) ペンチリル] フェニレンジアミン、; フタル酸ビス〔(N－メチルブチルアミノ) メチル] エステル、フタル酸ビス〔(N－メチルペンチルアミノ) メチル] エステル、フタル酸ビス〔(N－メチルヘキシルアミノ) メチル] エステル、フタル酸ビス〔(N－メチルヘプチル

アミノ) メチル] エステル、フタル酸ビス [(N-メチル
 ルオクチルアミノ) メチル] エステル、フタル酸ビス
 [(N-メチルノニルアミノ) メチル] エステル、フタ
 ル酸ビス [(N-メチルデシルアミノ) メチル] エステ
 ル、フタル酸ビス [(N-メチルウンデシルアミノ) メ
 チル] エステル、フタル酸ビス [(N-メチルドデシル
 アミノ) メチル] エステル、フタル酸ビス [2-(N-
 メチルブチルアミノ) エチル] エステル、フタル酸ビス
 [2-(N-メチルペンチルアミノ) エチル] エステル、
 フタル酸ビス [2-(N-メチルヘキシルアミノ) エチ
 ル] エステル、フタル酸ビス [2-(N-メチルヘプチ
 ルアミノ) エチル] エステル、フタル酸ビス [2-(N-
 メチルオクチルアミノ) エチル] エステル、フタル酸
 ビス [(2-N-メチルノニルアミノ) エチル] エステ
 ル、フタル酸ビス [2-(N-メチルデシルアミノ) エ
 チル] エステル、フタル酸ビス [2-(N-メチルウン
 デシルアミノ) エチル] エステル、フタル酸ビス [(2-
 N-メチルドデシルアミノ) エチル] エステル、フタ
 ル酸ビス [3-(N-メチルブチルアミノ) プロピル]
 エステル、フタル酸ビス [3-(N-メチルペンチルア
 ミノ) プロピル] エステル、フタル酸ビス [3-(N-
 メチルヘキシルアミノ) プロピル] エステル、フタル酸
 ビス [3-(N-メチル-N-ヘプチルアミノ) プロピ
 ル] エステル、フタル酸ビス [3-(N-メチルオクチ
 ルアミノ) プロピル] エステル、フタル酸ビス [3-
 (N-メチルノニルアミノ) プロピル] エステル、フタ
 ル酸ビス [3-(N-メチルデシルアミノ) プロピル]
 エステル、フタル酸ビス [3-(N-メチルウンデシル
 アミノ) プロピル] エステル、フタル酸ビス [3-(N-
 メチルドデシルアミノ) プロピル] エステル、フタル
 酸ビス [4-(N-メチルブチルアミノ) ブチル] エス
 テル、フタル酸ビス [4-(N-メチルペンチルアミ
 ノ) ブチル] エステル、フタル酸ビス [4-(N-メチ
 ルヘキシルアミノ) ブチル] エステル、フタル酸ビス
 [4-(N-メチルヘプチルアミノ) ブチル] エステル、
 フタル酸ビス [4-(N-メチルオクチルアミノ) ブチ
 ル] エステル、フタル酸ビス [4-(N-メチルノニル
 アミノ) ブチル] エステル、フタル酸ビス [4-(N-
 メチルデシルアミノ) ブチル] エステル、フタル酸ビス
 [4-(N-メチルウンデシルアミノ) ブチル] エステ
 ル、フタル酸ビス [4-(N-メチルドデシルアミノ)
 ブチル] エステル、イソフタル酸ビス [(N-メチルブ
 チルアミノ) メチル] エステル、イソフタル酸ビス
 [(N-メチルペンチルアミノ) メチル] エステル、イ

シルアミノ) ブチル] エステル、イソフタル酸ビス [4- (N-メチルドデシルアミノ) ブチル] エステル、テレフタル酸ビス [(N-メチルブチルアミノ) メチル] エステル、テレフタル酸ビス [(N-メチルペンチルアミノ) メチル] エステル、テレフタル酸ビス [(N-メチルヘキシルアミノ) メチル] エステル、テレフタル酸ビス [(N-メチルヘプチルアミノ) メチル] エステル、テレフタル酸ビス [(N-メチルオクチルアミノ) メチル] エステル、テレフタル酸ビス [(N-メチルノニルアミノ) メチル] エステル、テレフタル酸ビス [(N-メチルデシルアミノ) メチル] エステル、テレフタル酸ビス [(N-メチルウンデシルアミノ) メチル] エステル、テレフタル酸ビス [(N-メチルドデシルアミノ) メチル] エステル、テレフタル酸ビス [2- (N-メチルブチルアミノ) エチル] エステル、テレフタル酸ビス [2- (N-メチルペンチルアミノ) エチル] エステル、テレフタル酸ビス [2- (N-メチルヘキシルアミノ) エチル] エステル、テレフタル酸ビス [2- (N-メチルヘプチルアミノ) エチル] エステル、テレフタル酸ビス [2- (N-メチルオクチルアミノ) エチル] エステル、テレフタル酸ビス [(2-N-メチルノニルアミノ) エチル] エステル、テレフタル酸ビス [2- (N-メチルデシルアミノ) エチル] エステル、テレフタル酸ビス [2- (N-メチルウンデシルアミノ) エチル] エステル、テレフタル酸ビス [(2-N-メチルドデシルアミノ) エチル] エステル、テレフタル酸ビス [3- (N-メチルブチルアミノ) プロピル] エステル、テレフタル酸ビス [3- (N-メチルペンチルアミノ) プロピル] エステル、テレフタル酸ビス [3- (N-メチルヘキシルアミノ) プロピル] エステル、テレフタル酸ビス [3- (N-メチルヘプチルアミノ) プロピル] エステル、テレフタル酸ビス [3- (N-メチル-N-オクチルアミノ) プロピル] エステル、テレフタル酸ビス [3- (N-メチルノニルアミノ) プロピル] エステル、テレフタル酸ビス [3- (N-メチルデシルアミノ) プロピル] エステル、テレフタル酸ビス [3- (N-メチルウンデシルアミノ) プロピル] エステル、テレフタル酸ビス [3- (N-メチルドデシルアミノ) プロピル] エステル、テレフタル酸ビス [4- (N-メチルブチルアミノ) ブチル] エステル、テレフタル酸ビス [4- (N-メチルペンチルアミノ) ブチル] エステル、テレフタル酸ビス [4- (N-メチルヘキシルアミノ) ブチル] エステル、テレフタル酸ビス [4- (N-メチルヘプチルアミノ) ブチル] エステル、テレフタル酸ビス

〔4- (N-メチルオクチルアミノ) ブチル〕 エステル、
 テレテレフタル酸ビス〔4- (N-メチルノニルアミ
 ノ) ブチル〕 エステル、フタル酸ビス〔4- (N-メチ
 ルデシルアミノ) ブチル〕 エステル、テレフタル酸ビス
 〔4- (N-メチルウンデシルアミノ) ブチル〕 エステ
 ル、テレフタル酸ビス〔4- (N-メチルドデシルアミ
 ノ) ブチル〕 エステル、; 1, 2-ビス〔(N-メチル
 ブチルアミノ) アセトキシメチル〕 フェニレン、1, 2-
 ビス〔(N-メチルペンチルアミノ) アセトキシメチル〕
 フェニレン、1, 2-ビス〔(N-メチルヘキシル
 アミノ) アセトキシメチル〕 フェニレン、1, 2-ビス
 〔(N-メチルヘプチルアミノ) アセトキシメチル〕 フェ
 ニレン、1, 2-ビス〔(N-メチルオクチルアミ
 ノ) アセトキシメチル〕 フェニレン、1, 2-ビス
 〔(N-メチルノニルアミノ) アセトキシメチル〕 フェ
 ニレン、1, 2-ビス〔(N-メチルデシルアミノ) ア
 セトキシメチル〕 フェニレン、1, 2-ビス〔(N-メ
 チルウンデシルアミノ) アセトキシメチル〕 フェニレン、
 1, 2-ビス〔(N-メチルドデシルアミノ) アセトキ
 シメチル〕 フェニレン、1, 2-ビス〔3- (N-メチ
 ルブチルアミノ) プロピオニロキシ〕 フェニレン、1,
 2-ビス〔3- (N-メチルペンチルアミノ) プロピオ
 ニロキシ〕 フェニレン、1, 2-ビス〔3- (N-メチ
 ルヘキシルアミノ) プロピオニロキシ〕 フェニレン、1,
 2-ビス〔3- (N-メチルヘプチルアミノ) プロピオ
 ニロキシ〕 フェニレン、1, 2-ビス〔3- (N-メチ
 ルオクチルアミノ) プロピオニロキシ〕 フェニレン、1,
 2-ビス〔3- (N-メチルノニルアミノ) プロピオニ
 ロキシ〕 フェニレン、1, 2-ビス〔3- (N-メチル
 デシルアミノ) プロピオニロキシ〕 フェニレン、1, 2-
 ビス〔3- (N-メチルウンデシルアミノ) プロピオ
 ニロキシ〕 フェニレン、1, 2-ビス〔3- (N-メチ
 ルドデシルアミノ) プロピオニロキシ〕 フェニレン、1,
 2-ビス〔4- (N-メチルブチルアミノ) ブチリロキ
 シメチル〕 フェニレン、1, 2-ビス〔4- (N-メチ
 ルペンチルアミノ) ブチリロキシメチル〕 フェニレン、
 1, 2-ビス〔4- (N-メチルヘキシルアミノ) ブチ
 リロキシメチル〕 フェニレン、1, 2-ビス〔4- (N-
 メチルヘプチルアミノ) ブチリロキシメチル〕 フェ
 ニレン、1, 2-ビス〔4- (N-メチルオクチルアミ
 ノ) ブチリロキシメチル〕 フェニレン、1, 2-ビス
 〔4- (N-メチルノニルアミノ) ブチリロキシメチ
 ル〕 フェニレン、1, 2-ビス〔4- (N-メチルデシ
 ルアミノ) ブチリロキシメチル〕 フェニレン、1, 2-

ビス〔4- (N-メチルウンデシルアミノ) ブチリロキ
 シメチル〕 フェニレン、1, 2-ビス〔4- (N-メチ
 ルドデシルアミノ) ブチリロキシメチル〕 フェニレン、
 1, 2-ビス〔5- (N-メチルブチルアミノ) ペンタ
 ノリロキシメチル〕 フェニレン、1, 2-ビス〔5-
 (N-メチルペンチルアミノ) ペンタノリロキシメチ
 ル〕 フェニレン、1, 2-ビス〔5- (N-メチルヘキ
 シルアミノ) ペンタノリロキシメチル〕 フェニレン、1,
 2-ビス〔5- (N-メチルヘプチルアミノ) ペンタノ
 リロキシメチル〕 フェニレン、1, 2-ビス〔5- (N-
 メチルオクチルアミノ) ペンタノリロキシメチル〕 フェ
 ニレン、1, 2-ビス〔5- (N-メチルノニルアミ
 ノ) ペンタノリロキシメチル〕 フェニレン、1, 2-ビ
 ス〔5- (N-メチルデシルアミノ) ペンタノリロキシ
 メチル〕 フェニレン、1, 2-ビス〔5- (N-メチル
 ウンデシルアミノ) ペンタノリロキシメチル〕 フェニレ
 ン、1, 2-ビス〔5- (N-メチルドデシルアミノ)
 ペンタノリロキシメチル〕 フェニレン、1, 3-ビス
 〔(N-メチルブチルアミノ) アセトキシメチル〕 フェ
 ニレン、1, 3-ビス〔(N-メチルペンチルアミノ)
 アセトキシメチル〕 フェニレン、1, 3-ビス〔(N-
 メチルヘキシルアミノ) アセトキシメチル〕 フェニレン、
 1, 3-ビス〔(N-メチルヘプチルアミノ) アセトキ
 シメチル〕 フェニレン、1, 3-ビス〔(N-メチルオ
 クチルアミノ) アセトキシメチル〕 フェニレン、1, 3-
 ビス〔(N-メチルノニルアミノ) アセトキシメチ
 ル〕 フェニレン、1, 3-ビス〔(N-メチルデシルア
 ミノ) アセトキシメチル〕 フェニレン、1, 3-ビス
 〔(N-メチルウンデシルアミノ) アセトキシメチル〕
 フェニレン、1, 3-ビス〔(N-メチルドデシルアミ
 ノ) アセトキシメチル〕 フェニレン、1, 3-ビス〔3-
 (N-メチルブチルアミノ) プロピオニロキシ〕 フェ
 ニレン、1, 3-ビス〔3- (N-メチルペンチルアミ
 ノ) プロピオニロキシ〕 フェニレン、1, 3-ビス〔3-
 (N-メチルヘキシルアミノ) プロピオニロキシ〕 フェ
 ニレン、1, 3-ビス〔3- (N-メチルヘプチルア
 ミノ) プロピオニロキシ〕 フェニレン、1, 3-ビス
 〔3- (N-メチルオクチルアミノ) プロピオニロキ
 シ〕 フェニレン、1, 3-ビス〔3- (N-メチルノニ
 ルアミノ) プロピオニロキシ〕 フェニレン、1, 3-ビ
 ス〔3- (N-メチルデシルアミノ) プロピオニロキ
 シ〕 フェニレン、1, 3-ビス〔3- (N-メチルウン
 デシルアミノ) プロピオニロキシ〕 フェニレン、1, 3-
 ビス〔3- (N-メチルドデシルアミノ) プロピオニ

1

レンビス {3-[4-(N-メチルブウンデシルアミノ)ブチル]ウレイド}、1, 3-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルドデシルアミノ)ブチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルブチルアミノ)メチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルペンチルアミノ)メチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルヘキシルアミノ)メチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルヘプチルアミノ)メチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルオクチルアミノ)メチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルノニルアミノ)メチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルデシルアミノ)メチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルウンデシルアミノ)メチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルドデシルアミノ)メチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[2-(N-メチルブチルアミノ)エチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[2-(N-メチルペンチルアミノ)エチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[2-(N-メチルヘキシルアミノ)エチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[2-(N-メチルヘプチルアミノ)エチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[2-(N-メチルオクチルアミノ)エチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[2-(N-メチルノニルアミノ)エチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[2-(N-メチルデシルアミノ)エチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[2-(N-メチルウンデシルアミノ)エチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[2-(N-メチルドデシルアミノ)エチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[3-(N-メチルブチルアミノ)プロピル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[3-(N-メチルペンチルアミノ)プロピル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[3-(N-メチルヘキシルアミノ)プロピル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[3-(N-メチルヘプチルアミノ)プロピル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[3-(N-メチルオクチルアミノ)プロピル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[3-(N-メチルノニルアミノ)プロピル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[3-(N-メチルデシルアミノ)プロピル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス

{3-[3-(N-メチルウンデシルアミノ)プロピル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[3-(N-メチルドデシルアミノ)プロピル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルブチルアミノ)ブチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルペンチルアミノ)ブチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルヘキシルアミノ)ブチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルヘプチルアミノ)ブチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルオクチルアミノ)ブチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルノニルアミノ)ブチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルデシルアミノ)ブチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルブウンデシルアミノ)ブチル]ウレイド}、1, 4-フェニレンビス {3-[4-(N-メチルドデシルアミノ)ブチル]ウレイド} 等が挙げられる。

【0057】また上記式(17)の化合物の例としては、塩化ブタン、塩化ペンタン、塩化ヘキサン、塩化ヘプタン、塩化オクタン、塩化ノナン、塩化デカン、塩化ウンデカン、塩化ドデカン、臭化ブタン、臭化ペンタン、臭化ヘキサン、臭化ヘプタン、臭化オクタン、臭化ノナン、臭化デカン、臭化ウンデカン、臭化ドデカン、ヨウ化ブタン、ヨウ化ペンタン、ヨウ化ヘキサン、ヨウ化ヘプタン、ヨウ化オクタン、ヨウ化ノナン、ヨウ化デカン、ヨウ化ウンデカン、ヨウ化ドデカンなどのハロゲン化アルキル、p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸ペンチル、p-トルエンスルホン酸ヘキシル、p-トルエンスルホン酸ヘプチル、p-トルエンスルホン酸オクチル、p-トルエンスルホン酸ノニル、p-トルエンスルホン酸デシル、p-トルエンスルホン酸ウンデシル、p-トルエンスルホン酸ドデシルなどのスルホン酸アルキル等が挙げられる。

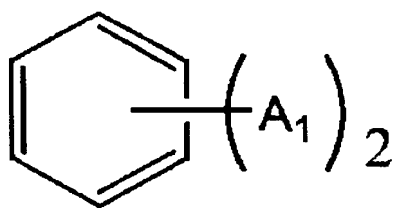
【0058】式(4)の化合物と式(17)の化合物との反応は、ほぼ第2種の方法に順じて実施できる。即ち反応溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール及び2-メトキシエタノールなどのアルコール類、水とアルコールとの混合溶液、又はクロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン系溶媒、更にはN、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ニトロメタン、ニトロエタン、アセトニトリルなどの非プロトン性溶媒等が好適に用いられ、又、溶媒が無くても反

応は可能である。反応雰囲気、反応温度、反応時間についても第2の方法と同一で実施できる。上記式(4)の第3アミンに対し、上記式(17)の四級化剤の使用割合は、上記式(4)の化合物1モルに対して上記式(17)の化合物を2モル以上で用いれば良く、2.0モル～2.3モルの割合で良い。また上記の反応は、第2種の反応と同様に適当な溶媒存在下で、オートクレーブ中、加圧下で進行させることができる。

【0059】B-4. 第4種の製造方法上記式(1)で表される第四アンモニウム塩化合物を製造する方法のひとつは、下記式(5)の化合物と下記式(6)の第四アンモニウム塩化合物にて処理する方法である。

【0060】

【化23】

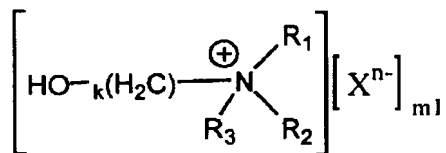


(5)

【0061】式(5)中、 A_1 は $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $-\text{CH}_2\text{I}$ 、 $-\text{COCl}$ 、 $-\text{COBr}$ 、 $-\text{COI}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CN}$ 又は $-\text{NCO}$ から選ばれる。

【0062】

【化24】



(6)

【0063】式(6)中、 R_1 は炭素数3～20のアルキル基であり、 R_2 は炭素数3～20のアルキル基であり、 R_3 は炭素数1～2のアルキル基であり、 k は1から4の整数であり、 X は無機性または有機性のアニオンであり、 m_1 は、アニオン X の価数を n としたとき、 n と m_1 との積が1となる数である。

【0064】上記式(5)の化合物の例としては、 α 、 α' -ジクロロ- o -キシレン、 α 、 α' -ジクロロ- m -キシレン、 α 、 α' -ジクロロ- p -キシレン、 α 、 α' -ジブロモ- o -キシレン、 α 、 α' -ジブロモ- m -キシレン、 α 、 α' -ジブロモ- p -キシレン、 α 、 α' -ジイオド- o -キシレン、 α 、 α' -ジイオド- m -キシレン、 α 、 α' -ジイオド- p -キシレン、フタル酸クロリド、

テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、フタル酸ブロミド、テレフタル酸ブロミド、イソフタル酸ブロミド、フタル酸イオド、テレフタル酸イオド、イソフタル酸イオド、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1,2-ジシアノベンゼン、1,3-ジシアノベンゼン、1,4-ジシアノベンゼン、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0065】また上記式(6)の第四アンモニウム塩の例としては、 N -ヒドロキシメチル- N -メチルジブチルアンモニウムクロライド、 N -(2-ヒドロキシエチル)- N -メチルジブチルアンモニウムクロライド、 N -(3-ヒドロキシプロピル)- N -メチルジブチルアンモニウムクロライド、 N -(4-ヒドロキシブチル)- N -メチルジブチルアンモニウムクロライド、 N -ヒドロキシメチル- N -メチルジブチルアンモニウムブロマイド、 N -(2-ヒドロキシエチル)- N -メチルジブチルアンモニウムブロマイド、 N -(3-ヒドロキシプロピル)- N -メチルジブチルアンモニウムブロマイド、 N -(4-ヒドロキシブチル)- N -メチルジブチルアンモニウムブロマイド、 N -ヒドロキシメチル- N -メチルジブチルアンモニウムアイオダイド、 N -(2-ヒドロキシエチル)- N -メチルジブチルアンモニウムアイオダイド、 N -(3-ヒドロキシプロピル)- N -メチルジブチルアンモニウムアイオダイド、 N -(4-ヒドロキシブチル)- N -メチルジブチルアンモニウムアイオダイド、 N -ヒドロキシメチル- N -メチルジブチルアンモニウム- p -トルエンスルホン酸、 N -(2-ヒドロキシエチル)- N -メチルジブチルアンモニウム- p -トルエンスルホン酸、 N -(3-ヒドロキシプロピル)- N -メチルジブチルアンモニウム- p -トルエンスルホン酸、 N -(4-ヒドロキシブチル)- N -メチルジブチルアンモニウム- p -トルエンスルホン酸、 N -ヒドロキシメチル- N -メチルジペンチルアンモニウムクロライド、 N -(2-ヒドロキシエチル)- N -メチルジペンチルアンモニウムクロライド、 N -(3-ヒドロキシプロピル)- N -メチルジペンチルアンモニウムクロライド、 N -(4-ヒドロキシブチル)- N -メチルジペンチルアンモニウムクロライド、 N -ヒドロキシメチル- N -メチルジペンチルアンモニウムブロマイド、 N -(2-ヒドロキシエチル)- N -メチルジペンチルアンモニウムブロマイド、 N -(3-ヒドロキシプロピル)- N -メチルジペンチルアンモニウムブロマイド、 N -(4-ヒドロキシブチル)- N -メチル

イオダイド、N-(4-ヒドロキシブチル)-N-メチルジドデシルアンモニウムアイオダイド、N-ヒドロキシメチル-N-メチルジドデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチルジドデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N-メチルジドデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(4-ヒドロキシブチル)-N-メチルジドデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。

【0066】上記式(5)の化合物における A_1 が $-CH_2Cl$ 、 $-CH_2Br$ 、 $-CH_2I$ のとき、上記式(5)の化合物と上記式(6)の化合物との合成反応で合成される化合物は、上記式(1)の化合物で、 A が $-O-$ であり、且つ $L=1$ を示す化合物となる場合がある。上記式(5)の化合物と上記式(6)の化合物との合成反応は、一般的なエーテル結合の反応にて実施することが出来る。上記式(5)の化合物に対し、上記式(6)化合物の使用割合は、上記式(5)の化合物1モルに対して上記式(6)の化合物を2モル以上、例えば2.0モル～2.3モルの割合で用いれば良い。反応を促進させる為に、苛性ソーダや苛性カリなどを加えても良い。反応温度については、一般に80℃以上であれば、1時間から40時間にて反応は完了する。

【0067】上記式(5)の化合物における A_1 が $-COCl$ 、 $-COBr$ 、 $-COI$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ のとき、上記式(5)の化合物と上記式(6)の化合物との合成反応で合成される化合物は、上記式(1)の化合物で、 A が $-COO-$ であり、且つ $L=0$ を示す化合物となる場合がある。上記式(5)の化合物と上記式

(6)との化合物の合成反応は、一般的なエステル結合の合成反応にて実施することが出来る。上記式(5)の化合物に対し、上記式(6)化合物の使用割合は、上記式(5)の化合物1モルに対して上記式(6)の化合物を2モル以上、例えば2.0モル～2.3モルの割合で用いれば良い。反応温度については、一般に氷冷下～室温であれば、1時間から4時間にて反応は完了する。上記式(5)の化合物における A_1 が $-CN$ のときには、反応液に水を含有させた方が良い。

【0068】上記式(5)の化合物における A_1 が $-NCO$ のときは、上記式(5)の化合物と上記式(6)の化合物との合成反応で合成される化合物は、上記式

(1)の化合物で、 A が $-NHCOO-$ であり、且つ $L=0$ を示す化合物となる場合がある。上記式(5)の化合物と上記式(6)の化合物との合成反応は、一般的な

ウレタン結合の合成反応にて実施することが出来る。上記式(5)の化合物に対し、上記式(6)化合物の使用割合は、上記式(5)の化合物1モルに対して上記式(6)の化合物を2モル以上、例えば2.0モル～2.3モルの割合で用いれば良い。反応温度については、一般に氷冷下～室温であれば、1時間から4時間にて反応は完了する。

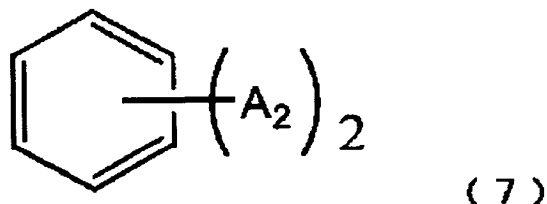
【0069】反応溶媒として、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素などのハロゲン系溶媒、又はN、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ニトロメタン、ニトロエタン、アセトニトリルなどの非プロトン性溶媒等が好適に用いられる反応雰囲気については、大気中でも合成は可能だが、窒素やアルゴンなどの不活性な雰囲気下での反応がより望ましい。

【0070】上記式(5)の化合物と上記式(6)の化合物との合成反応において、副生成する化合物を反応系外に除去してやると、効率良く行えることがある。例えば水が副生される場合には活性化したモレキュラーシーブを加え脱水したり、塩酸などのハロゲン化水素が副生される場合には、苛性ソーダや苛性カリなどの塩基やピリジン、ジメチルアニリン、トリエチルアミンなどの有機塩基などを加えても良い。

【0071】B-5. 第5種の製造方法上記式(1)で表される第四アンモニウム塩化合物を製造する方法のひとつは、下記式(7)の化合物と下記式(8)の第四アンモニウム塩化合物にて処理する方法である。

【0072】

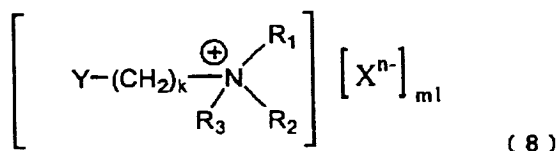
【化25】



【0073】式(7)中の A_2 は $-CH_2OH$ 、 $-COOCH_3$ 又は $-COOC_2H_5$ から選ばれる。

【0074】

【化26】



【0075】式(8)中、 R_1 は炭素数3～20のアル

キル基であり、 R_2 は炭素数3～20のアルキル基であり、 R_3 は炭素数1～2のアルキル基であり、 k は1から4の整数であり、 Y は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子又は水酸基であり、 X は無機性または有機性のアニオンであり、 m_1 は、アニオン X の価数を n としたとき、 n と m_1 との積が1となる数である。

【0076】上記式(7)の化合物の例としては、1, 2-ベンゼンジメタノール、1, 3-ベンゼンジメタノール、1, 4-ベンゼンジメタノール、フタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、イソフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジエチル等が挙げられる。

【0077】また上記式(8)の第四アンモニウム塩の例としては、 N -クロロメチル- N -メチルジブチルアンモニウムクロライド、 N -(2-クロロエチル)- N -メチルジブチルアンモニウムクロライド、 N -(3-クロロプロピル)- N -メチルジブチルアンモニウムクロライド、 N -(4-クロロブチル)- N -メチルジブチルアンモニウムクロライド、 N -クロロメチル- N -メチルジブチルアンモニウムブロマイド、 N -(2-クロロエチル)- N -メチルジブチルアンモニウムブロマイド、 N -(3-クロロプロピル)- N -メチルジブチルアンモニウムブロマイド、 N -(4-クロロブチル)- N -メチルジブチルアンモニウムブロマイド、 N -クロロメチル- N -メチルジブチルアンモニウムアイオダイド、 N -(2-クロロエチル)- N -メチルジブチルアンモニウムアイオダイド、 N -(3-クロロプロピル)- N -メチルジブチルアンモニウムアイオダイド、 N -(4-クロロブチル)- N -メチルジブチルアンモニウムアイオダイド、 N -クロロメチル- N -メチルジブチルアンモニウム- p -トルエンスルホン酸、 N -(2-クロロエチル)- N -メチルジブチルアンモニウム- p -トルエンスルホン酸、 N -(3-クロロプロピル)- N -メチルジブチルアンモニウム- p -トルエンスルホン酸、 N -(4-クロロブチル)- N -メチルジブチルアンモニウム- p -トルエンスルホン酸、 N -クロロメチル- N -メチルジペンチルアンモニウムクロライド、 N -(2-クロロエチル)- N -メチルジペンチルアンモニウムクロライド、 N -(3-クロロプロピル)- N -メチルジペンチルアンモニウムクロライド、 N -(4-クロロブチル)- N -メチルジペンチルアンモニウムクロライド、 N -クロロメチル- N -メチルジペンチルアンモニウムブロマイド、 N -(2-クロロエチル)- N -メチルジペンチルアンモニウムブロマイド、

N -(3-クロロプロピル)- N -メチルジペンチルアンモニウムブロマイド、 N -(4-クロロブチル)- N -メチルジペンチルアンモニウムブロマイド、 N -クロロメチル- N -メチルジペンチルアンモニウムアイオダイド、 N -(2-クロロエチル)- N -メチルジペンチルアンモニウムアイオダイド、 N -(3-クロロプロピル)- N -メチルジペンチルアンモニウムアイオダイド、 N -(4-クロロブチル)- N -メチルジペンチルアンモニウムアイオダイド、 N -クロロメチル- N -メチルジペンチルアンモニウム- p -トルエンスルホン酸、 N -(2-クロロエチル)- N -メチルジペンチルアンモニウム- p -トルエンスルホン酸、 N -(3-クロロプロピル)- N -メチルジペンチルアンモニウム- p -トルエンスルホン酸、 N -(4-クロロブチル)- N -メチルジペンチルアンモニウム- p -トルエンスルホン酸、 N -クロロメチル- N -メチルジヘキシルアンモニウムクロライド、 N -(2-クロロエチル)- N -メチルジヘキシルアンモニウムクロライド、 N -(3-クロロプロピル)- N -メチルジヘキシルアンモニウムクロライド、 N -(4-クロロブチル)- N -メチルジヘキシルアンモニウムクロライド、 N -クロロメチル- N -メチルジヘキシルアンモニウムブロマイド、 N -(2-クロロエチル)- N -メチルジヘキシルアンモニウムブロマイド、 N -(3-クロロプロピル)- N -メチルジヘキシルアンモニウムブロマイド、 N -(4-クロロブチル)- N -メチルジヘキシルアンモニウムブロマイド、 N -クロロメチル- N -メチルジヘキシルアンモニウムアイオダイド、 N -(2-クロロエチル)- N -メチルジヘキシルアンモニウムアイオダイド、 N -(3-クロロプロピル)- N -メチルジヘキシルアンモニウムアイオダイド、 N -(4-クロロブチル)- N -メチルジヘキシルアンモニウムアイオダイド、 N -クロロメチル- N -メチルジヘキシルアンモニウム- p -トルエンスルホン酸、 N -(2-クロロエチル)- N -メチルジヘキシルアンモニウム- p -トルエンスルホン酸、 N -(3-クロロプロピル)- N -メチルジヘキシルアンモニウム- p -トルエンスルホン酸、 N -(4-クロロブチル)- N -メチルジヘキシルアンモニウム- p -トルエンスルホン酸、 N -クロロメチル- N -メチルジヘプチルアンモニウムクロライド、 N -(2-クロロエチル)- N -メチルジヘプチルアンモニウムクロライド、 N -(3-クロロプロピル)- N -メチルジヘプチルアンモニウムクロライド、 N -(4-クロロブチル)- N -メチルジヘプチルアンモニウムクロライド、 N -クロロメ

チル-N-メチルジヘプチルアンモニウムブロマイド、
 N-(2-クロロエチル)-N-メチルジヘプチルアン
 モニウムブロマイド、N-(3-クロロプロピル)-N-
 -メチルジヘプチルアンモニウムブロマイド、N-(4-
 -クロロブチル)-N, N'-ジメチルヘプチルアンモ
 ニウムブロマイド、N-クロロメチル-N-メチルジヘ
 プチルアンモニウムアイオダイド、N-(2-クロロエ
 チル)-N-メチルジヘプチルアンモニウムアイオダイ
 ド、N-(3-クロロプロピル)-N, -メチルジヘ
 プチルアンモニウムアイオダイド、N-(4-クロロブ
 チル)-N, -メチルジヘプチルアンモニウムアイオ
 ダイド、N-クロロメチル-N-メチルジヘプチルアン
 モニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(2-クロロ
 エチル)-N-メチルジヘプチルアンモニウム-p-トル
 エンスルホン酸、N-(3-クロロプロピル)-N-メ
 チルジヘプチルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、
 N-(4-クロロブチル)-N-メチルジヘプチルアン
 モニウム-p-トルエンスルホン酸、N-クロロメチル
 -N-メチルジオクチルアンモニウムクロライド、N-
 (2-クロロエチル)-N-メチルジオクチルアンモニ
 ウムクロライド、N-(3-クロロプロピル)-N-メ
 チルジオクチルアンモニウムクロライド、N-(4-ク
 ロロブチル)-N-メチルジオクチルアンモニウムクロ
 ライド、N-クロロメチル-N-メチルジオクチルアン
 モニウムブロマイド、N-(2-クロロエチル)-N-
 メチルジオクチルアンモニウムブロマイド、N-(3-
 クロロプロピル)-N-メチルジオクチルアンモニウム
 ブロマイド、N-(4-クロロブチル)-N-メチルジ
 オクチルアンモニウムブロマイド、N-クロロメチル-
 N-メチルジオクチルアンモニウムアイオダイド、N-
 (2-クロロエチル)-N-メチルジオクチルアンモニ
 ウムアイオダイド、N-(3-クロロプロピル)-N-
 メチルジオクチルアンモニウムアイオダイド、N-(4-
 クロロブチル)-N-メチルジオクチルアンモニウム
 アイオダイド、N-クロロメチル-N-メチルジオクチ
 ルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(2-
 クロロエチル)-N-メチルジオクチルアンモニウム-
 p-トルエンスルホン酸、N-(3-クロロプロピル)-
 -N-メチルジオクチルアンモニウム-p-トルエン
 スルホン酸、N-(4-クロロブチル)-N-メチルジ
 オクチルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-ク
 ロロメチル-N-メチルジニルアンモニウムクロライ
 ド、N-(2-クロロエチル)-N-メチルジニルア
 ンモニウムクロライド、N-(3-クロロプロピル)-

N-メチルジニルアンモニウムクロライド、N-(4-
 -クロロブチル)-N-メチルジニルアンモニウムク
 ロライド、N-クロロメチル-N-メチルジニルアン
 モニウムブロマイド、N-(2-クロロエチル)-N-
 メチルジニルアンモニウムブロマイド、N-(3-ク
 ロロプロピル)-N-メチルジニルアンモニウムブロ
 マイド、N-(4-クロロブチル)-N-メチルジニ
 ルアンモニウムブロマイド、N-クロロメチル-N-メ
 チルジニルアンモニウムアイオダイド、N-(2-ク
 ロロエチル)-N-メチルジニルアンモニウムアイオ
 ダイド、N-(3-クロロプロピル)-N-メチルジ
 ニルアンモニウムアイオダイド、N-(4-クロロブチ
 ル)-N-メチルジニルアンモニウムアイオダイド、
 N-クロロメチル-N-メチルジニルアンモニウム-
 p-トルエンスルホン酸、N-(2-クロロエチル)-
 N-メチルジニルアンモニウム-p-トルエンスルホ
 ン酸、N-(3-クロロプロピル)-N-メチルジニ
 ルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(4-
 クロロブチル)-N-メチルジニルアンモニウム-p
 -トルエンスルホン酸、N-クロロメチル-N-メチ
 ルジデシルアンモニウムクロライド、N-(2-クロロ
 エチル)-N-メチルジデシルアンモニウムクロライ
 ド、N-(3-クロロプロピル)-N-メチルジデシルア
 ンモニウムクロライド、N-(4-クロロブチル)-N-
 メチルジデシルアンモニウムクロライド、N-クロ
 ロメチル-N-メチルジデシルアンモニウムブロマイ
 ド、N-(2-クロロエチル)-N-メチルジデシルアン
 モニウムブロマイド、N-(3-クロロプロピル)-N-
 メチルジデシルアンモニウムブロマイド、N-(4-ク
 ロロブチル)-N-メチルジデシルアンモニウムブロ
 マイド、N-クロロメチル-N-メチルジデシルアン
 モニウムアイオダイド、N-(2-クロロエチル)-N-
 メチルジデシルアンモニウムアイオダイド、N-(3-ク
 ロロプロピル)-N-メチルジデシルアンモニウム
 アイオダイド、N-(4-クロロブチル)-N-メチル
 ジデシルアンモニウムアイオダイド、N-クロロメ
 チル-N-メチルジデシルアンモニウム-p-トル
 エンスルホン酸、N-(2-クロロエチル)-N-メチ
 ルジデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、
 N-(3-クロロ
 プロピル)-N-メチルジデシルアンモニウム-p-トル
 エンスルホン酸、N-(4-クロロブチル)-N-メチ
 ルジデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、
 N-クロロメチル-N-メチルジウンデシルアンモニ
 ウムクロライド、N-(2-クロロエチル)-N-メチル

ロピル) -N-メチルジペンチルアンモニウム-p-トル
 エンスルホン酸、N- (4-ブロモブチル) -N-メ
 チルジペンチルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、
 N-ブロモメチル-N-メチルジヘキシルアンモニウム
 クロライド、N- (2-ブロモエチル) -N-メチルジ
 ヘキシルアンモニウムクロライド、N- (3-ブロモプ
 ロピル) -N-メチルジヘキシルアンモニウムクロライ
 ド、N- (4-ブロモブチル) -N-メチルジヘキシル
 アンモニウムクロライド、N-ブロモメチル-N-メチ
 ルジヘキシルアンモニウムブロマイド、N- (2-プロ
 モエチル) -N-メチルジヘキシルアンモニウムプロマ
 イド、N- (3-ブロモプロピル) -N-メチルジヘキ
 シルアンモニウムブロマイド、N- (4-ブロモブチ
 ル) -N-メチルジヘキシルアンモニウムブロマイド、
 N-ブロモメチル-N-メチルジヘキシルアンモニウム
 アイオダイド、N- (2-ブロモエチル) -N-メチル
 ジヘキシルアンモニウムアイオダイド、N- (3-プロ
 モプロピル) -N-メチルジヘキシルアンモニウムアイ
 オダイド、N- (4-ブロモブチル) -N-メチルジヘ
 キシルアンモニウムアイオダイド、N-ブロモメチル-
 N-メチルジヘキシルアンモニウム-p-トルエンスル
 ホン酸、N- (2-ブロモエチル) -N-メチルジヘキ
 シルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N- (3-
 ブロモプロピル) -N-メチルジヘキシルアンモニウ
 ム-p-トルエンスルホン酸、N- (4-ブロモブチ
 ル) -N-メチルジヘキシルアンモニウム-p-トルエ
 ンスルホン酸、N-ブロモメチル-N-メチルジヘプ
 チルアンモニウムクロライド、N- (2-ブロモエチル)
 -N-メチルジヘプチルアンモニウムクロライド、N-
 (3-ブロモプロピル) -N-メチルジヘプチルアンモ
 ニウムクロライド、N- (4-ブロモブチル) -N-メ
 チルジヘプチルアンモニウムクロライド、N-ブロモメ
 チル-N-メチルジヘプチルアンモニウムブロマイド、
 N- (2-ブロモエチル) -N-メチルジヘプチルアン
 モニウムブロマイド、N- (3-ブロモプロピル) -N-
 メチルジヘプチルアンモニウムブロマイド、N- (4-
 ブロモブチル) -N, N'-ジメチルヘプチルアンモ
 ニウムブロマイド、N-ブロモメチル-N-メチルジヘ
 プチルアンモニウムアイオダイド、N- (2-ブロモエ
 チル) -N-メチルジヘプチルアンモニウムアイオダイ
 ド、N- (3-ブロモプロピル) -N, -メチルジヘ
 プチルアンモニウムアイオダイド、N- (4-ブロモブ
 チル) -N, -メチルジヘプチルアンモニウムアイオ
 ダイド、N-ブロモメチル-N-メチルジヘプチルアン

モニウム-p-トルエンスルホン酸、N- (2-ブロモ
 エチル) -N-メチルジブチルアンモニウム-p-トル
 エンスルホン酸、N- (3-ブロモプロピル) -N-メ
 チルジヘプチルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、
 N- (4-ブロモブチル) -N-メチルジヘプチルアン
 モニウム-p-トルエンスルホン酸、N-ブロモメチル
 -N-メチルジオクチルアンモニウムクロライド、N-
 (2-ブロモエチル) -N-メチルジオクチルアンモニ
 ムクロライド、N- (3-ブロモプロピル) -N-メ
 チルジオクチルアンモニウムクロライド、N- (4-ブ
 ロモブチル) -N-メチルジオクチルアンモニウムクロ
 ライド、N-ブロモメチル-N-メチルジオクチルアン
 モニウムブロマイド、N- (2-ブロモエチル) -N-
 メチルジオクチルアンモニウムブロマイド、N- (3-
 ブロモプロピル) -N-メチルジオクチルアンモニウム
 ブロマイド、N- (4-ブロモブチル) -N-メチルジ
 オクチルアンモニウムブロマイド、N-ブロモメチル-
 N-メチルジオクチルアンモニウムアイオダイド、N-
 (2-ブロモエチル) -N-メチルジオクチルアンモニ
 ムアイオダイド、N- (3-ブロモプロピル) -N-
 メチルジオクチルアンモニウムアイオダイド、N- (4-
 ブロモブチル) -N-メチルジオクチルアンモニウム
 アイオダイド、N-ブロモメチル-N-メチルジオクチ
 ルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N- (2-
 ブロモエチル) -N-メチルジオクチルアンモニウム-
 p-トルエンスルホン酸、N- (3-ブロモプロピル)
 -N-メチルジオクチルアンモニウム-p-トルエンス
 ルホン酸、N- (4-ブロモブチル) -N-メチルジオ
 クチルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-ブ
 ロモメチル-N-メチルジノニルアンモニウムクロライ
 ド、N- (2-ブロモエチル) -N-メチルジノニルア
 ンモニウムクロライド、N- (3-ブロモプロピル) -
 N-メチルジノニルアンモニウムクロライド、N- (4-
 ブロモブチル) -N-メチルジノニルアンモニウムク
 ロライド、N-ブロモメチル-N-メチルジノニルアン
 モニウムブロマイド、N- (2-ブロモエチル) -N-
 メチルジノニルアンモニウムブロマイド、N- (3-ブ
 ロモプロピル) -N-メチルジノニルアンモニウムプロ
 マイド、N- (4-ブロモブチル) -N-メチルジノニ
 ルアンモニウムブロマイド、N-ブロモメチル-N-メ
 チルジノニルアンモニウムアイオダイド、N- (2-ブ
 ロモエチル) -N-メチルジノニルアンモニウムアイオ
 ダイド、N- (3-ブロモプロピル) -N-メチルジノ
 ニルアンモニウムアイオダイド、N- (4-ブロモブチ

ル) -N-メチルジノニルアンモニウムアイオダイド、
 N-ブロモメチル-N-メチルジノニルアンモニウム-
 p-トルエンスルホン酸、N-(2-ブロモエチル)-
 N-メチルジノニルアンモニウム-p-トルエンスルホ
 ン酸、N-(3-ブロモプロピル)-N-メチルジノニ
 ルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(4-
 ブロモブチル)-N-メチルジノニルアンモニウム-p
 -トルエンスルホン酸、N-ブロモメチル-N-メチル
 ジデシルアンモニウムクロライド、N-(2-ブロモエ
 チル)-N-メチルジデシルアンモニウムクロライド、
 N-(3-ブロモプロピル)-N-メチルジデシルアン
 モニウムクロライド、N-(4-ブロモブチル)-N-
 メチルジデシルアンモニウムクロライド、N-ブロモメ
 チル-N-メチルジデシルアンモニウムブロマイド、N
 -(2-ブロモエチル)-N-メチルジデシルアンモニ
 ウムブロマイド、N-(3-ブロモプロピル)-N-メ
 チルジデシルアンモニウムブロマイド、N-(4-ブロ
 モブチル)-N-メチルジデシルアンモニウムブロマイ
 ド、N-ブロモメチル-N-メチルジデシルアンモニウ
 ムアイオダイド、N-(2-ブロモエチル)-N-メチ
 ルジデシルアンモニウムアイオダイド、N-(3-ブロ
 モプロピル)-N-メチルジデシルアンモニウムアイオ
 ダイド、N-(ブロモブチル)-N-メチルジデシルア
 ンモニウムアイオダイド、N-ブロモメチル-N-メチ
 ルジデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N
 -(2-ブロモエチル)-N-メチルジデシルアンモニ
 ウム-p-トルエンスルホン酸、N-(3-ブロモプロ
 ピル)-N-メチルジデシルアンモニウム-p-トルエ
 ンスルホン酸、N-(4-ブロモブチル)-N-メチル
 ジデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-
 ブロモメチル-N-メチルジウンデシルアンモニウムク
 ロライド、N-(2-ブロモエチル)-N-メチルジウ
 ンデシルアンモニウムクロライド、N-(3-ブロモプ
 ロピル)-N-メチルジウンデシルアンモニウムクロラ
 イド、N-(4-ブロモブチル)-N-メチルジウンデ
 シルアンモニウムクロライド、N-ブロモメチル-N-
 メチルジウンデシルアンモニウムブロマイド、N-(2
 -ブロモエチル)-N-メチルジウンデシルアンモニウ
 ムブロマイド、N-(3-ブロモプロピル)-N-メチ
 ルジウンデシルアンモニウムブロマイド、N-(4-ブ
 ロモブチル)-N-メチルジウンデシルアンモニウムブ
 ロマイド、N-ブロモメチル-N, N-ジメチルウンデ
 シルアンモニウムアイオダイド、N-(2-ブロモエチ
 ル)-N-メチルジウンデシルアンモニウムアイオダイ

ド、N-(3-ブロモプロピル)-N-メチルジウンデ
 シルアンモニウムアイオダイド、N-(4-ブロモブチ
 ル)-N-メチルジウンデシルアンモニウムアイオダイ
 ド、N-ブロモメチル-N-メチルジウンデシルアンモ
 ニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(2-ブロモエ
 チル)-N-メチルジウンデシルアンモニウム-p-トル
 エンスルホン酸、N-(3-ブロモプロピル)-N-
 メチルジウンデシルアンモニウム-p-トルエンスルホ
 ン酸、N-(4-ブロモブチル)-N-メチルジウンデ
 シルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-ブロ
 モメチル-N-メチルジドデシルアンモニウムクロライ
 ド、N-(2-ブロモエチル)-N-メチルジドデシル
 アンモニウムクロライド、N-(3-ブロモプロピル)-
 N-メチルジドデシルアンモニウムクロライド、N-
 (4-ブロモブチル)-N-メチルジドデシルアンモニ
 ウムクロライド、N-ブロモメチル-N, N-ジメチル
 ドデシルアンモニウムブロマイド、N-(2-ブロモエ
 チル)-N-メチルジドデシルアンモニウムブロマイド、
 N-(3-ブロモプロピル)-N-メチルジドデシルア
 ンモニウムブロマイド、N-(4-ブロモブチル)-N
 -メチルジドデシルアンモニウムブロマイド、N-ブロ
 モメチル-N-メチルジドデシルアンモニウムアイオダ
 イド、N-(2-ブロモエチル)-N-メチルジドデシ
 ルアンモニウムアイオダイド、N-(3-ブロモプロピ
 ル)-N-メチルジドデシルアンモニウムアイオダイド、
 N-(4-ブロモブチル)-N-メチルジドデシルアン
 モニウムアイオダイド、N-ブロモメチル-N-メチル
 ジドデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N
 -(2-ブロモエチル)-N-メチルジドデシルアンモ
 ニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(3-ブロモプ
 ロピル)-N-メチルジドデシルアンモニウム-p-トル
 エンスルホン酸、N-(4-ブロモブチル)-N-メ
 チルジドデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、
 N-イオドメチル-N-メチルジブチルアンモニウムク
 ロライド、N-(2-イオドエチル)-N-メチルジブ
 チルアンモニウムクロライド、N-(3-イオドプロピ
 ル)-N-メチルジブチルアンモニウムクロライド、N
 -(4-イオドブチル)-N-メチルジブチルアンモニ
 ウムクロライド、N-イオドメチル-N-メチルジブチ
 ルアンモニウムブロマイド、N-(2-イオドエチル)
 -N-メチルジブチルアンモニウムブロマイド、N-
 (3-イオドプロピル)-N-メチルジブチルアンモニ
 ウムブロマイド、N-(4-イオドブチル)-N-メチ
 ルジブチルアンモニウムブロマイド、N-イオドメチル

-N-メチルジブチルアンモニウムアイオダイド、N-
 (2-イオドエチル)-N-メチルジブチルアンモニウ
 ムアイオダイド、N-(3-イオドプロピル)-N-メ
 チルジブチルアンモニウムアイオダイド、N-(4-イ
 オドブチル)-N-メチルジブチルアンモニウムアイオ
 ダイド、N-イオドメチル-N-メチルジブチルアンモ
 ニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(2-イオドエ
 チル)-N-メチルジブチルアンモニウム-p-トルエ
 ンスルホン酸、N-(3-イオドプロピル)-N-メチ
 ルジブチルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N
 -(4-イオドブチル)-N-メチルジブチルアンモニ
 ウム-p-トルエンスルホン酸、N-イオドメチル-N
 -メチルジペンチルアンモニウムクロライド、N-(2
 -イオドエチル)-N-メチルジペンチルアンモニウム
 クロライド、N-(3-イオドプロピル)-N-メチル
 ジペンチルアンモニウムクロライド、N-(4-イオド
 ブチル)-N-メチルジペンチルアンモニウムクロライ
 ド、N-イオドメチル-N-メチルジペンチルアンモニ
 ウムブロマイド、N-(2-イオドエチル)-N-メチ
 ルジペンチルアンモニウムブロマイド、N-(3-イオ
 ドプロピル)-N-メチルジペンチルアンモニウムブロ
 マイド、N-(4-イオドブチル)-N-メチルジペン
 チルアンモニウムブロマイド、N-イオドメチル-N
 -メチルジペンチルアンモニウムアイオダイド、N-(2
 -イオドエチル)-N-メチルジペンチルアンモニウム
 アイオダイド、N-(3-イオドプロピル)-N-メチ
 ルジペンチルアンモニウムアイオダイド、N-(4-イ
 オドブチル)-N-メチルジペンチルアンモニウムアイ
 オダイド、N-イオドメチル-N-メチルジペンチルア
 ンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(2-イオ
 ドエチル)-N-メチルジペンチルアンモニウム-p
 -トルエンスルホン酸、N-(3-イオドプロピル)-N
 -メチルジペンチルアンモニウム-p-トルエンスルホ
 ン酸、N-(4-イオドブチル)-N-メチルジペンチ
 ルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-イオド
 メチル-N-メチルジヘキシルアンモニウムクロライド、
 N-(2-イオドエチル)-N-メチルジヘキシルアン
 モニウムクロライド、N-(3-イオドプロピル)-N
 -メチルジヘキシルアンモニウムクロライド、N-(4
 -イオドブチル)-N-メチルジヘキシルアンモニウム
 クロライド、N-イオドメチル-N-メチルジヘキシル
 アンモニウムブロマイド、N-(2-イオドエチル)-
 N-メチルジヘキシルアンモニウムブロマイド、N-
 (3-イオドプロピル)-N-メチルジヘキシルアンモ

ニウムブロマイド、N-(4-イオドブチル)-N-メ
 チルジヘキシルアンモニウムブロマイド、N-イオドメ
 チル-N-メチルジヘキシルアンモニウムアイオダイド、
 N-(2-イオドエチル)-N-メチルジヘキシルアン
 モニウムアイオダイド、N-(3-イオドプロピル)-
 N-メチルジヘキシルアンモニウムアイオダイド、N-
 (4-イオドブチル)-N-メチルジヘキシルアンモニ
 ウムアイオダイド、N-イオドメチル-N-メチルジヘ
 キシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-
 (2-イオドエチル)-N-メチルジヘキシルアンモニ
 ウム-p-トルエンスルホン酸、N-(3-イオドプロ
 ピル)-N-メチルジヘキシルアンモニウム-p-トル
 エンスルホン酸、N-(4-イオドブチル)-N-メチ
 ルジヘキシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、
 N-イオドメチル-N-メチルジヘブチルアンモニウム
 クロライド、N-(2-イオドエチル)-N-メチルジ
 ヘブチルアンモニウムクロライド、N-(3-イオドブ
 ロピル)-N-メチルジヘブチルアンモニウムクロライ
 ド、N-(4-イオドブチル)-N-メチルジヘブチル
 アンモニウムクロライド、N-イオドメチル-N-メチ
 ルジヘブチルアンモニウムブロマイド、N-(2-イオ
 ドエチル)-N-メチルジヘブチルアンモニウムブロマ
 イド、N-(3-イオドプロピル)-N-メチルジヘブ
 チルアンモニウムブロマイド、N-(4-イオドブチ
 ル)-N, N'-ジメチルヘブチルアンモニウムブロマ
 イド、N-イオドメチル-N-メチルジヘブチルアンモ
 ニウムアイオダイド、N-(2-イオドエチル)-N-
 メチルジヘブチルアンモニウムアイオダイド、N-(3
 -イオドプロピル)-N, -メチルジヘブチルアンモ
 ニウムアイオダイド、N-(4-イオドブチル)-N,
 -メチルジヘブチルアンモニウムアイオダイド、N-イ
 オドメチル-N-メチルジヘブチルアンモニウム-p
 -トルエンスルホン酸、N-(2-イオドエチル)-N-
 メチルジブチルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、
 N-(3-イオドプロピル)-N-メチルジヘブチルア
 ンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(4-イオ
 ドブチル)-N-メチルジヘブチルアンモニウム-p
 -トルエンスルホン酸、N-イオドメチル-N-メチルジ
 オクチルアンモニウムクロライド、N-(2-イオドエ
 チル)-N-メチルジオクチルアンモニウムクロライド、
 N-(3-イオドプロピル)-N-メチルジオクチルア
 ンモニウムクロライド、N-(4-イオドブチル)-N
 -メチルジオクチルアンモニウムクロライド、N-イオ
 ドメチル-N-メチルジオクチルアンモニウムブロマイ

ド、N-(2-イオドエチル)-N-メチルジオクチル
 アンモニウムブロマイド、N-(3-イオドプロピル)-
 N-メチルジオクチルアンモニウムブロマイド、N-
 (4-イオドブチル)-N-メチルジオクチルアンモニ-
 ウムブロマイド、N-イオドメチル-N-メチルジオク-
 チルアンモニウムアイオダイド、N-(2-イオドエチ-
 ル)-N-メチルジオクチルアンモニウムアイオダイド、
 N-(3-イオドプロピル)-N-メチルジオクチルア-
 ンモニウムアイオダイド、N-(4-イオドブチル)-
 N-メチルジオクチルアンモニウムアイオダイド、N-
 イオドメチル-N-メチルジオクチルアンモニウム-p
 -トルエンスルホン酸、N-(2-イオドエチル)-N-
 -メチルジオクチルアンモニウム-p-トルエンスルホ-
 ン酸、N-(3-イオドプロピル)-N-メチルジオク-
 チルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(4-
 -イオドブチル)-N-メチルジオクチルアンモニウム-
 p-トルエンスルホン酸、N-イオドメチル-N-メ-
 チルジノニルアンモニウムクロライド、N-(2-イオ-
 ドエチル)-N-メチルジノニルアンモニウムクロライ-
 ド、N-(3-イオドプロピル)-N-メチルジノニル
 アンモニウムクロライド、N-(4-イオドブチル)-
 N-メチルジノニルアンモニウムクロライド、N-イオ-
 ドメチル-N-メチルジノニルアンモニウムブロマイド、
 N-(2-イオドエチル)-N-メチルジノニルアンモ-
 ニウムブロマイド、N-(3-イオドプロピル)-N-
 メチルジノニルアンモニウムブロマイド、N-(4-イ-
 オドブチル)-N-メチルジノニルアンモニウムプロマ-
 イド、N-イオドメチル-N-メチルジノニルアンモニ-
 ウムアイオダイド、N-(2-イオドエチル)-N-メ-
 チルジノニルアンモニウムアイオダイド、N-(3-イ-
 オドプロピル)-N-メチルジノニルアンモニウムアイ-
 オダイド、N-(4-イオドブチル)-N-メチルジノ-
 ニルアンモニウムアイオダイド、N-イオドメチル-N-
 -メチルジノニルアンモニウム-p-トルエンスルホン
 酸、N-(2-イオドエチル)-N-メチルジノニルア-
 ンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(3-イオ-
 ドプロピル)-N-メチルジノニルアンモニウム-p-
 トルエンスルホン酸、N-(4-イオドブチル)-N-
 メチルジノニルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、
 N-イオドメチル-N-メチルジデシルアンモニウムク-
 ロライド、N-(2-イオドエチル)-N-メチルジデ-
 シルアンモニウムクロライド、N-(3-イオドプロピ-
 ル)-N-メチルジデシルアンモニウムクロライド、N-
 (4-イオドブチル)-N-メチルジデシルアンモニ

ウムクロライド、N-イオドメチル-N-メチルジデシ-
 ルアンモニウムブロマイド、N-(2-イオドエチル)-
 N-メチルジデシルアンモニウムブロマイド、N-
 (3-イオドプロピル)-N-メチルジデシルアンモニ-
 ウムブロマイド、N-(4-イオドブチル)-N-メチ-
 ルジデシルアンモニウムブロマイド、N-イオドメチル-
 N-メチルジデシルアンモニウムアイオダイド、N-
 (2-イオドエチル)-N-メチルジデシルアンモニウ-
 ムアイオダイド、N-(3-イオドプロピル)-N-メ-
 チルジデシルアンモニウムアイオダイド、N-(4-イ-
 オドブチル)-N-メチルジデシルアンモニウムアイオ-
 ダイド、N-イオドメチル-N-メチルジデシルアンモ-
 ニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(2-イオドエチ-
 ル)-N-メチルジデシルアンモニウム-p-トルエン-
 スルホン酸、N-(3-イオドプロピル)-N-メチ-
 ルジデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-
 (4-イオドブチル)-N-メチルジデシルアンモニ-
 ウム-p-トルエンスルホン酸、N-イオドメチル-N-
 -メチルジウンデシルアンモニウムクロライド、N-
 (2-イオドエチル)-N-メチルジウンデシルアンモ-
 ニウムクロライド、N-(3-イオドプロピル)-N-
 メチルジウンデシルアンモニウムクロライド、N-(4-
 -イオドブチル)-N-メチルジウンデシルアンモニウ-
 ムクロライド、N-イオドメチル-N-メチルジウンデ-
 シルアンモニウムブロマイド、N-(2-イオドエチ-
 ル)-N-メチルジウンデシルアンモニウムブロマイド、
 N-(3-イオドプロピル)-N-メチルジウンデシル
 アンモニウムブロマイド、N-(4-イオドブチル)-
 N-メチルジウンデシルアンモニウムブロマイド、N-
 イオドメチル-N-メチルジウンデシルアンモニウ-
 ムアイオダイド、N-(2-イオドエチル)-N-メチ-
 ルジウンデシルアンモニウムアイオダイド、N-(3-
 イオドプロピル)-N-メチルジウンデシルアンモニウ-
 ムアイオダイド、N-(4-イオドブチル)-N-メチ-
 ルジウンデシルアンモニウムアイオダイド、N-イオド
 メチル-N-メチルジウンデシルアンモニウム-p-
 トルエンスルホン酸、N-(2-イオドエチル)-N-メ-
 チルジウンデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン
 酸、N-(3-イオドプロピル)-N-メチルジウンデ-
 シルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(4-
 -イオドブチル)-N-メチルジウンデシルアンモニウ-
 ム-p-トルエンスルホン酸、N-イオドメチル-N-
 -メチルジドデシルアンモニウムクロライド、N-(2-
 イオドエチル)-N-メチルジドデシルアンモニウムク

ロライド、N-(3-イオドプロピル)-N-メチルジ
 ドデシルアンモニウムクロライド、N-(4-イオドブ
 チル)-N-メチルジドデシルアンモニウムクロライド、
 N-イオドメチル-N-メチルジドデシルアンモニ
 ウムブロマイド、N-(2-イオドエチル)-N-メチ
 ルジドデシルアンモニウムブロマイド、N-(3-イオ
 ドプロピル)-N-メチルジドデシルアンモニウムブロ
 マイド、N-(4-イオドブチル)-N-メチルジドデ
 シルアンモニウムブロマイド、N-イオドメチル-N-
 メチルジドデシルアンモニウムアイオダイド、N-(2
 -イオドエチル)-N-メチルジドデシルアンモニウム
 アイオダイド、N-(3-イオドプロピル)-N-メチ
 ルジドデシルアンモニウムアイオダイド、N-(4-イ
 オドブチル)-N-メチルジドデシルアンモニウムアイ
 オダイド、N-イオドメチル-N-メチルジドデシルア
 ンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(2-イオ
 ドエチル)-N-メチルジドデシルアンモニウム-p-
 トルエンスルホン酸、N-(3-イオドプロピル)-N-
 メチルジドデシルアンモニウム-p-トルエンスルホ
 ン酸、N-(4-イオドブチル)-N-メチルジドデシ
 ルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-ヒドロ
 キシメチル-N-メチルジブチルアンモニウムクロライ
 ド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチルジブチ
 ルアンモニウムクロライド、N-(3-ヒドロキシプロ
 ピル)-N-メチルジブチルアンモニウムクロライド、
 N-(4-ヒドロキシブチル)-N-メチルジブチルア
 ンモニウムクロライド、N-ヒドロキシメチル-N-メ
 チルジブチルアンモニウムブロマイド、N-(2-ヒド
 ロキシエチル)-N-メチルジブチルアンモニウムブロ
 マイド、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N-メチル
 ジブチルアンモニウムブロマイド、N-(4-ヒドロキ
 シブチル)-N-メチルジブチルアンモニウムブロマイ
 ド、N-ヒドロキシメチル-N-メチルジブチルアンモ
 ニウムアイオダイド、N-(2-ヒドロキシエチル)-
 N-メチルジブチルアンモニウムアイオダイド、N-
 (3-ヒドロキシプロピル)-N-メチルジブチルアン
 モニウムアイオダイド、N-(4-ヒドロキシブチル)-
 N-メチルジブチルアンモニウムアイオダイド、N-
 ヒドロキシメチル-N-メチルジブチルアンモニウム-
 p-トルエンスルホン酸、N-(2-ヒドロキシエチ
 ル)-N-メチルジブチルアンモニウム-p-トルエン
 スルホン酸、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N-メ
 チルジブチルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、
 N-(4-ヒドロキシブチル)-N-メチルジブチルア

ンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-ヒドロキシ
 メチル-N-メチルジペンチルアンモニウムクロライド、
 N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチルジペンチル
 アンモニウムクロライド、N-(3-ヒドロキシプロピ
 ル)-N-メチルジペンチルアンモニウムクロライド、
 N-(4-ヒドロキシブチル)-N-メチルジペンチル
 アンモニウムクロライド、N-ヒドロキシメチル-N-
 メチルジペンチルアンモニウムブロマイド、N-(2-
 ヒドロキシエチル)-N-メチルジペンチルアンモニウ
 ムブロマイド、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N-
 メチルジペンチルアンモニウムブロマイド、N-(4-
 ヒドロキシブチル)-N-メチルジペンチルアンモニウ
 ムブロマイド、N-ヒドロキシメチル-N-メチルジペ
 ンチルアンモニウムアイオダイド、N-(2-ヒドロキ
 シエチル)-N-メチルジペンチルアンモニウムアイオ
 ダイド、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N-メチル
 ジペンチルアンモニウムアイオダイド、N-(4-ヒド
 ロキシブチル)-N-メチルジペンチルアンモニウムア
 イオダイド、N-ヒドロキシメチル-N-メチルジペ
 ンチルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(2
 -ヒドロキシエチル)-N-メチルジペンチルアンモニ
 ウム-p-トルエンスルホン酸、N-(3-ヒドロキシ
 プロピル)-N-メチルジペンチルアンモニウム-p-
 トルエンスルホン酸、N-(4-ヒドロキシブチル)-
 N-メチルジペンチルアンモニウム-p-トルエンスル
 ホン酸、N-ヒドロキシメチル-N-メチルジヘキシル
 アンモニウムクロライド、N-(2-ヒドロキシエチ
 ル)-N-メチルジヘキシルアンモニウムクロライド、
 N-(3-ヒドロキシプロピル)-N-メチルジヘキシ
 ルアンモニウムクロライド、N-(4-ヒドロキシブチ
 ル)-N-メチルジヘキシルアンモニウムクロライド、
 N-ヒドロキシメチル-N-メチルジヘキシルアンモニ
 ウムブロマイド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-
 メチルジヘキシルアンモニウムブロマイド、N-(3-
 ヒドロキシプロピル)-N-メチルジヘキシルアンモニ
 ウムブロマイド、N-(4-ヒドロキシブチル)-N-
 メチルジヘキシルアンモニウムブロマイド、N-ヒド
 ロキシロメチル-N-メチルジヘキシルアンモニウムアイ
 オダイド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチル
 ジヘキシルアンモニウムアイオダイド、N-(3-ヒド
 ロキシプロピル)-N-メチルジヘキシルアンモニウム
 アイオダイド、N-(4-ヒドロキシブチル)-N-メ
 チルジヘキシルアンモニウムアイオダイド、N-ヒドロ
 キシメチル-N-メチルジヘキシルアンモニウム-p-

References

•

デシルアンモニウムブロマイド、N-(4-ヒドロキシブチル)-N-メチルジデシルアンモニウムブロマイド、N-ヒドロキシメチル-N-メチルジデシルアンモニウムアイオダイド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチルジデシルアンモニウムアイオダイド、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N-メチルジデシルアンモニウムアイオダイド、N-(4-ヒドロキシブチル)-N-メチルジデシルアンモニウムアイオダイド、N-ヒドロキシメチル-N-メチルジデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチルジデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N-メチルジデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(4-ヒドロキシブチル)-N-メチルジデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-ヒドロキシメチル-N-メチルジウンデシルアンモニウムクロライド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチルジウンデシルアンモニウムクロライド、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N-メチルジウンデシルアンモニウムクロライド、N-(4-ヒドロキシブチル)-N-メチルジウンデシルアンモニウムクロライド、N-ヒドロキシメチル-N-メチルジウンデシルアンモニウムブロマイド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチルジウンデシルアンモニウムブロマイド、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N-メチルジウンデシルアンモニウムブロマイド、N-(4-ヒドロキシブチル)-N-メチルジウンデシルアンモニウムブロマイド、N-ヒドロキシメチル-N-ジメチルウンデシルアンモニウムアイオダイド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチルジウンデシルアンモニウムアイオダイド、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N-メチルジウンデシルアンモニウムアイオダイド、N-(4-ヒドロキシブチル)-N-メチルジウンデシルアンモニウムアイオダイド、N-ヒドロキシメチル-N-メチルジウンデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチルジウンデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N-メチルジウンデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(4-ヒドロキシブチル)-N-メチルジウンデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-ヒドロキシメチル-N-メチルジドデシルアンモニウムクロライド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチルジドデシルアンモニウムクロライド、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N-メチルジドデシルアンモニウムクロライ

ド、N-(4-ヒドロキシブチル)-N-メチルジドデシルアンモニウムクロライド、N-ヒドロキシメチル-N-ジメチルドデシルアンモニウムブロマイド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチルジドデシルアンモニウムブロマイド、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N-メチルジドデシルアンモニウムブロマイド、N-(4-ヒドロキシブチル)-N-メチルジドデシルアンモニウムブロマイド、N-ヒドロキシメチル-N-メチルジドデシルアンモニウムアイオダイド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチルジドデシルアンモニウムアイオダイド、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N-メチルジドデシルアンモニウムアイオダイド、N-(4-ヒドロキシブチル)-N-メチルジドデシルアンモニウムアイオダイド、N-ヒドロキシメチル-N-メチルジドデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチルジドデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(3-ヒドロキシプロピル)-N-メチルジドデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸、N-(4-ヒドロキシブチル)-N-メチルジドデシルアンモニウム-p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。

【0078】上記式(7)の化合物における A_1 が $-CH_2OH$ のときは、上記式(7)の化合物と上記式

(8)の化合物との合成反応で合成される化合物は、上記式(1)の化合物で、 A が $-O-$ であり且つ $L=1$ を示す化合物となる場合がある。上記式(7)の化合物と上記式(8)の化合物との合成反応は、一般的なエーテル結合の合成反応にて実施することが出来る。上記式

(7)の化合物に対し、上記式(8)化合物の使用割合は、上記式(7)の化合物1モルに対して上記式(8)の化合物を2モル以上、例えば2.0モル~2.3モルの割合で用いれば良い。反応を促進させる為に、苛性ソーダや苛性カリなどを加えても良い。反応温度については、一般に80℃以上であれば、1時間から40時間にて反応は完了する。

【0079】上記式(7)の化合物における A_1 が $-COOCH_3$ 、 $-COOC_2H_5$ のときは、上記式(7)の化合物と上記式(8)の化合物との合成反応で合成される化合物は、上記式(1)の化合物で、 A が $-COO-$ であり且つ $L=0$ を示す化合物となる場合がある。上記式(7)の化合物と上記式(8)の化合物との合成反応は、一般的なエステル結合の合成反応にて実施することが出来る。上記式(7)の化合物に対し、上記式(8)化合物の使用割合は、上記式(7)の化合物1モルに対

して上記式(8)の化合物を2モル以上、例えば2.0モル～2.3モルの割合で用いれば良い。反応温度については、一般に80℃以上であれば、1時間から40時間にて反応は完了する。

【0080】反応溶媒として、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素などのハロゲン系溶媒、又はN、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ニトロメタン、ニトロエタン、アセトニトリルなどの非プロトン性溶媒等が好適に用いられる【0081】反応雰囲気については、大気中でも合成は可能だが、窒素やアルゴンなどの不活性な雰囲気下での反応がより望ましい。

【0082】上記式(7)の化合物と上記式(8)の化合物との反応において、副生成する化合物を反応系外に除去してやると、効率良く行えることがある。例えば水が副生される場合には活性化したモレキュラーシーブを加え脱水したり、塩酸などのハロゲン化水素が副生される場合には、苛性ソーダや苛性カリなどの塩基やピリジン、ジメチルアニリン、トリエチルアミンなどの有機塩基などを加えても良い。

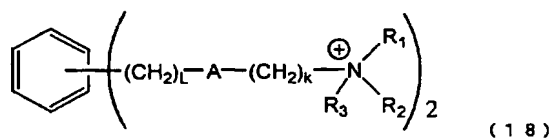
【0083】B-6. 化合物の精製方法前述の方法により生成された化合物は、必要により、通常分離精製手段、例えば、カラムクロマト分離や再結晶操作などにより容易に精製することが出来る。

【0084】B-7. アニオンの交換前述の方法により合成された第四アンモニウム塩化合物は、その中に含まれるアニオンを、イオン交換により別の特定のアニオンに変えることができる。イオン交換は、例えば、カチオンやアニオン交換樹脂を充填したカラムにて処理することなどにより、容易に行うことが出来る。

【0085】即ち本発明における第四アンモニウム塩化合物は、下記式(18)の第四アンモニウム化合物をカチオンとするものであるが、その対イオンとなるアニオンとしては、上述した3つの方法によって合成された際のアニオンを、イオン交換により、ヨウ素イオン、臭素イオン、塩素イオン硝酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、次亜塩素酸イオン又は前述した式(9)～(12)などのアニオンに置き換えることによって製造できる。なお、安全性および使用上問題がなければ、ここに記載のアニオンに限定されるものではない。

【0086】

【化27】



【0087】式(18)中、R₁は炭素数3～20のアルキル基であり、R₂は炭素数3～20のアルキル基であり、R₃は炭素数1～2のアルキル基であり、AはCONR₁₃、NR₁₃CO、COO、OOC、O、NR₁₃COOまたはNR₁₃CONR₁₃を示し、R₁₃は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示し、Lは0または1であり、kは1から4の整数である。

【0088】C. 抗菌性上記のようにして得られた本発明の化合物は、後記に示すとおり、種々の細菌、真菌に対して広い抗菌スペクトルを有している。

【0089】本発明の式(1)は、R₁が炭素数3～20のアルキル基であり、R₂が炭素数3～20のアルキル基であり、R₃が炭素数1～2のアルキル基であるが、これらの炭素数範囲であれば、炭素数を更に限定することができる。

【0090】例えば、本発明の式(1)のR₁およびR₂は、それぞれ炭素数3～20のアルキル基であり、R₁を炭素数4～16または6～12のアルキル基、R₂を炭素数4～16、4～12のアルキル基とすることもでき、これらをそれぞれ組み合わせることもできる。本発明の化合物は、アルキル鎖R₃がメチル基またはエチル基でR₁の炭素数が、4～16特に4～12と、更に5～8と、このように変更もできる。

【0091】本発明の化合物は、従来の市販の第四アンモニウム塩化合物等と比べて、1/10以下の最小殺菌濃度という優れた殺菌活性を示す。従って、本発明の化合物は、従来市販の同種の殺菌剤よりもはるかに少ない使用濃度で従来の殺菌剤と同等の殺菌効果を発揮する。

【0092】D. 化合物の安全性本発明の第四アンモニウム塩化合物は、ラットでの経口毒性試験においてLD₅₀(ラット)が2000mg/kg以上の値を持つ、極めて安全性の高い化合物である。更に本発明の化合物の細胞毒性試験について測定したところ、従来の第四アンモニウム塩化合物例えば塩化ベンザルコニウムや特開平6-3219024号公報、特開2000-95763号公報などで紹介されている第四アンモニウム塩化合物と比較して細胞毒性は同等或いは10倍以上低かった。このように本発明の化合物は人体に対する毒性が極めて低い。

【0093】E. 化合物の用途本発明の化合物は、抗菌

剤として広範囲の分野で利用でき、例えば、防菌防臭加工繊維製品、皮革製品、建材、木材、塗料、接着剤、プラスチック、フィルム、紙、パルプ、金属加工油、食品、医薬品、医療・環境消毒剤、眼科治療剤、コンタクトレンズケア用品、点眼剤、口腔洗浄剤、歯磨き、洗浄剤、化粧品、文房具、農業、畜産分野等における抗菌剤および防腐剤として有用である。本発明の化合物は、単独で優れた抗菌性を発揮するものであるが、適宜固体又は液体の担体に担持させて使用することができる。例えば、界面活性剤等の他の成分を配合して、エマルジョン、水和剤、ペースト、スプレー、エアゾール等として利用できる。また、賦形剤や界面活性剤等の他の成分を配合して、粒状剤、粉末等としても利用できる。本発明の化合物を抗菌剤および消毒剤等として使用する際の好ましい配合割合は、抗菌剤の全重量を基準にして、0.0001～100重量%であり、より好ましくは0.001～10重量%である。また、他の抗菌剤たとえば塩化ベンザルコニウム等と配合し使用することもできる。

【0094】F. 点眼剤用防腐剤としての利用従来の点眼剤用防腐剤として、第四アンモニウム塩化合物やグアニジンなどのカチオン基を有する化合物、およびアルコール類、アミノ安息香酸エステルやソルビン酸などがあるが、防腐力が大きいことから第四アンモニウム塩化合物、特に塩化ベンザルコニウムが一般に汎用されている。

【0095】しかし、これら防腐剤を配合すると、点眼剤の薬剤成分として共に配合する他の化合物の種類によっては点眼剤に白濁を生じることがある。更に、塩化ベンザルコニウムについては、0.01%以上配合すると角膜に対し障害を起こすことが報告されているため、この配合量は安全性が問題にならない範囲内に制限される。

【0096】このように、従来の防腐剤については低濃度での配合であれば白濁の問題は生じないが、本来の防腐効果が不十分になってしまう為、別の配合剤を加え、防腐効果を向上させたり白濁を防止したりする改良技術が種々提案されている（特開平2-311417、特開平6-40910）。

【0097】本発明者らは、鋭意検討した結果、本発明の化合物が、医薬品とくに点眼剤の有効成分として用いられる種々の化合物と不溶性物質を生じることなく、透明な点眼剤を得るための防腐剤として極めて有効であることを見出した。

【0098】本発明の化合物と配合しても白濁を生じない薬剤成分用化合物として例えば以下のものがある。即ち、ヒアルロン酸ナトリウム、グリチルリチン酸ジカリ

ウム、ピレノキシシ、塩化リゾチウム、クロモグリク酸ナトリウム、カルボキシビニルポリマーなどのカルボキシル基を有する化合物、コンドロイチン硫酸ナトリウム、ジメチルイソプロピルアズレンスルホン酸ナトリウム、コリスチンメタンスルホン酸ナトリウム、ソジウムメタンスルホ安息香酸デキサメサゾンなどのスルホン酸基を有する化合物、フラビンアデニンジヌクレオチドなどのホスホニル基を有する化合物及び塩酸ピロカルピンなどである。これらの化合物は、何れも、従来、塩化ベンザルコニウムとの配合により白濁が生ずるため薬剤成分として配合できなかったものである。

【0099】本発明の化合物は、上記薬剤成分に加え、必要に応じて医薬品とくに点眼剤に使用される各種成分、例えば、抗炎症剤やビタミン剤、抗ヒスタミン剤などの成分、pH調整剤や緩衝剤、等張化剤、可溶剤などの添加剤などが配合されていてもその防腐効果に影響はない。また、本発明の化合物は、種々の細菌、真菌に対して広い殺菌スペクトルを有している上、従来の汎用の第四アンモニウム塩化合物である塩化ベンザルコニウムに比べて高い殺菌活性と防腐力を発揮する。

【0100】本発明の化合物の点眼剤における好ましい配合量は、通常、点眼剤全体の0.0005～0.1%であり、好ましくは0.002～0.02%である。0.0005%未満であると防腐剤による防腐効果が不十分になる恐れがあり、0.1%より多いと経済的に不利である。

【0101】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

G-1. 合成例【0102】＜実施例1＞50ml反応容器中にクロロホルム2mlとN, N-ジヘキシルエチレンジアミン3mmolを加え、氷冷攪拌下トリエチルアミン0.5mlおよびクロロホルム3mlに溶解したテレフタル酸クロリド1.5mmolを加えて30分時間攪拌した。反応液に純水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（30g、3cm I. D. ×10cm、溶出液：クロロホルム／メタノール＝100／0～90／10）に付すことにより、前駆体である無色液体のN, N'-ビス〔2-（ジヘキシルアミノ）エチル〕テレフタルアミドを600mg得た（収率68%）。次いで、N, N'-ビス

〔2- (ジヘキシルアミノ) エチル〕テレフタルアミド 1 mmol とヨードメタン 10 mmol と溶媒としてエタノール 10 ml を 100 ml の反応容器に入れ、50℃で4時間撹拌した。溶媒のエタノールを減圧除去し、クロロホルム/酢酸エチルで結晶化することによって白色の化合物 N, N'-ビス〔2- (メチル-ジヘキシル-アンモニオ) エチル〕テレフタルアミド (以下 A1P-6, 6 と略す) を 260 mg 得た。目的の化合物の収率は前駆体からで 30% であった。

【0103】A1P-6, 6 の $^1\text{H-NMR}$ (溶媒 CDCl_3) 分析結果を下記に示す。単位 (δ ppm)

0.85 (12H, t, $J=7.0\text{Hz}$)、1.28 (24H, br s)、1.76 (8H, br s)、3.35 (6H, s)、3.52 (8H, br s)、3.82 (4H, br s)、3.98 (4H, br s)、8.06 (4H, s)、8.69 (2H, br s)

【0104】また $^{13}\text{C-NMR}$ (溶媒 CDCl_3) 分析結果を下記に示す。単位 (δ ppm)

14.0、22.4、22.6、26.0、31.2、34.0、49.6、59.8、62.7、127.6、135.5、166.7 【0105】また融点を測定したところ、140.5~143.7℃であった。

【0106】以上の結果より、得られた物質が目的化合物であると確認した。

【0107】＜実施例2＞実施例1において、アミンを N, N-ジヘキシルエチレンジアミンの代わりに N, N-ジオクチルエチレンジアミンを使用した以外は実施例1と全く同様の操作を行い、目的化合物である白色の化合物 N, N'-ビス〔2- (メチル-ジオクチル-アンモニオ) エチル〕テレフタルアミド (以下 A1P-8, 8 と略す) を 550 mg 得た。目的の化合物の収率は前駆体からで 72% であった。

【0108】A1P-8, 8 の $^1\text{H-NMR}$ (溶媒 CDCl_3) 分析結果を下記に示す。単位 (δ ppm)

0.86 (12H, t, $J=7.0\text{Hz}$)、1.22 (32H, br s)、1.33 (8H, br s)、1.69 (8H, br s)、3.35 (6H, s)、3.51 (8H, br s)、3.84 (4H, br s)、3.99 (4H, br s)、8.08 (4H, s)、8.69 (2H, br s)

【0109】以上の結果より、得られた物質が目的化合物であると確認した。

【0110】＜実施例3＞100 ml 反応容器にクロロホルム 20 ml と 2-ブロモエタノール 30 mmol を

加え、氷冷下でトリエチルアミン 5 ml およびクロロホルム 10 ml に溶解したテレフタル酸クロリド 10 mmol を加え、30分間撹拌した。析出物をろ別後、純水を加えクロロホルムで抽出を行い、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去することによってテレフタル酸ビス (2-ブロモエチル) エステルを白色固体として 3.0 g 得た (収率 87%)。次いで、20 ml の反応容器中でテレフタル酸ビス (2-ブロモエチル) エステル 0.5 mmol をアセトニトリル 5 ml に溶解し、N-メチル-N, N-ペンチルアミン 1.5 mmol を加え、9時間還流した。溶媒を留去後、残渣をヘキサンで洗浄し、酢酸エチル/クロロホルム溶媒にて結晶化することによって白色の化合物テレフタル酸ビス〔2- (N-メチル-N, N-ジペンチルアンモニオ) エチル〕エステルジプロミド (以下 E1P-5, 5 と略す) を 157 mg 得た。目的の化合物の収率は前駆体からで 46% であった。

【0111】E1P-5, 5 の $^1\text{H-NMR}$ (溶媒 CDCl_3) 分析結果を下記に示す。単位 (δ ppm)

0.89 (6H, t, $J=7.0\text{Hz}$)、1.36 (16H, br s)、1.85 (8H, br s)、3.47 (6H, s)、3.60 (8H, br s)、4.27 (4H, br s)、4.92 (4H, br s)、8.00 (4H, s)

【0112】以上の結果より、得られた物質が目的化合物であると確認した。

【0113】＜実施例4＞実施例3において、アミンを N-メチル-N, N-ジペンチルアミンの代わりに N-メチル-N, N-ジヘキシルアミンを使用した以外は実施例1と全く同様の操作を行い、目的化合物である白色の化合物テレフタル酸ビス〔2- (N-メチル-N, N-ジヘキシルアンモニオ) エチル〕エステルジプロミド (以下 E1P-6, 6 と略す) を 150 mg 得た。目的の化合物の収率は前駆体からで 40% であった。

【0114】E1P-6, 6 の $^1\text{H-NMR}$ (溶媒 CDCl_3) 分析結果を下記に示す。単位 (δ ppm)

0.86 (6H, t, $J=7.0\text{Hz}$)、1.29 (24H, br s)、1.79 (8H, br s)、3.47 (6H, s)、3.62 (8H, br s)、4.23 (4H, br s)、4.91 (4H, br s)、8.00 (4H, s)

【0115】また $^{13}\text{C-NMR}$ (溶媒 CDCl_3) 分析結果を下記に示す。単位 (δ ppm)

14.0、22.5、22.7、26.0、31.2、50.1、59.0、60.8、62.7、129.8、132.7、164.6【0116】また融点を測定したところ、139.7～141.0℃であった。

【0117】以上の結果より、得られた物質が目的化合物であると確認した。

【0118】＜実施例5＞実施例3において、アミンをN-メチル-N, N-ジペンチルアミンの代わりにN-メチル-N, N-ジオクチルアミンを使用した以外は実施例3と全く同様の操作を行い、目的化合物である褐色液体の化合物テレフタル酸ビス〔2-(N-メチル-N, N-ジオクチルアンモニオ)エチル〕エステルジブロミド(以下E1P-8, 8と略す)を330mg得た。目的の化合物の収率は前駆体からで77%であった。

【0119】E1P-8, 8の¹H-NMR(溶媒CDCl₃)分析結果を下記に示す。単位(δppm)

0.86(6H, t, J=7.0Hz)、1.24(40H, br s)、1.28(8H, br s)、3.46(6H, s)、3.57(8H, br s)、4.22(4H, br s)、4.92(4H, br s)、8.06(4H, s)

【0120】以上の結果より、得られた物質が目的化合物であると確認した。

【0121】＜実施例6＞100ml反応容器中にα, α'-ジヒドロキシ-p-キシレン5mmolをN, N-ジメチルホルムアミド10mlに溶解し、氷冷下において炭酸カリウム3.5gおよびクロロアセチルクロリド15mmolを加え1時間攪拌した。反応液に1N-塩酸を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後溶媒を留去することにより、前駆体である白色の1, 4-ビス(クロロアセトキシメチル)フェニレンを1.0g得た(収率70%)。次いで、1, 4-ビス(クロロアセトキシメチル)フェニレン1mmolをエタノール:トルエン=2:1の混合溶媒に溶解し、N-メチル-N, N-ヘキシルアミン3mmolを加え、6時間還流した。溶媒を留去後、残渣をヘキサンで洗浄し、褐色液体として1, 4-ビス〔(N-メチル-N, N-ジヘキシルアンモニオ)アセトキシメチル〕フェニレンジクロリド(以下E2P-6, 6と略す)を590mg得た。この化合物の収率は前駆体からで86%であった。

【0122】E2P-6, 6の¹H-NMR(溶媒CDCl₃)分析結果を下記に示す。単位(δppm)

0.88(6H, t, J=6.8Hz)、1.27(24H, br s)、1.65(8H, br s)、3.33(6H, s)、3.56(4H, m)、3.64(4H, m)、4.63(8H, s)、7.29(4H, s)

【0123】以上の結果より、得られた物質が目的化合物であると確認した。

【0124】＜実施例7＞実施例6において、アミンをN-メチル-N, N-ジヘキシルアミンの代わりにN-メチル-N, N-ジオクチルアミンを使用した以外は実施例6と全く同様の操作を行い、目的化合物である褐色液体の化合物1, 4-ビス〔(N-メチル-N, N-ジオクチルアンモニオ)アセトキシメチル〕フェニレンジクロリド(以下E2P-8, 8と略す)を520mg得た。この化合物の収率は前駆体からで65%であった。

【0125】E2P-8, 8の¹H-NMR(溶媒CDCl₃)分析結果を下記に示す。単位(δppm)

0.88(6H, t, J=6.8Hz)、1.30(40H, br s)、1.68(8H, br s)、3.41(6H, s)、3.59(4H, m)、3.71(4H, m)、4.65(8H, s)、7.32(4H, s)

【0126】以上の結果より、得られた物質が目的化合物であると確認した。

【0127】＜実施例8＞α, α'-ジクロロ-p-キシレン30mmolと2-クロロエタノール200mmolと苛性カリ30mmolを300ml反応容器に仕込み加熱還流下で8時間反応させた後、未反応の2-クロロエタノールを減圧蒸留し、淡黄色に着色した液体を得た。これを酢酸エチル/ヘキサン溶媒にてカラムクロマトグラフィーを行い、前駆体である透明な液体1, 4-ビス(2-クロロエトキシメチル)ベンゼンを2.7g得た(収率34%)。1, 4-ビス(2-クロロエトキシメチル)ベンゼン2mmolとN-メチル-N, N-ジペンチルアミン6mmolとヨウ化カリウム10mmolと溶媒としてのアセトニトリル10mlをそれぞれ300ml反応容器に仕込み加熱還流下で24時間反応させた。溶媒を留去後、残渣をヘキサンで洗浄し、酢酸エチル/クロロホルム溶媒にて結晶化することによって白色の化合物1, 4-フェニレンジオキシビス〔2-(N-メチル-N, N-ジペンチルアンモニオ)エチル〕エーテルジアイオダイド(以下EEP-5, 5と略す)を630mg得た。この化合物の収率は前駆体からで40%であった。

【0128】EEP-5, 5の¹H-NMR (溶媒CDCl₃) 分析結果を下記に示す。単位 (δ ppm)
 0. 90 (12H, t, J=7. 2Hz)、1. 35 (16H, br s)、1. 69 (8H, br s)、3. 28 (6H, s)、3. 86 (4H, br s)、3. 93 (4H, br s)、4. 60 (4H, s)、7. 36 (4H, s)

【0129】また¹³C-NMR (溶媒CDCl₃) 分析結果を下記に示す。単位 (δ ppm)
 14. 0、22. 3、22. 4、28. 3、49. 7、61. 6、62. 9、63. 4、73. 0、128. 5、136. 5【0130】また融点を測定したところ、163. 5~164. 2℃であった。

【0131】以上の結果より、得られた物質が目的化合物であると確認した。

【0132】<実施例9>実施例8において、アミンをN-メチル-N, N-ジペンチルアミンの代わりにN-メチル-N, N-ジヘキシルアミンを使用した以外は実施例8と全く同様の操作を行い、目的化合物である褐色液体の化合物1, 4-フェニレンジオキシビス〔2-(N-メチル-N, N-ジヘキシルアンモニオ)エチル〕エーテルジアイオダイド (以下EEP-6, 6と略す) を560mg得た。この化合物の収率は前駆体からで64%であった。

【0133】EEP-6, 6の¹H-NMR (溶媒CDCl₃) 分析結果を下記に示す。単位 (δ ppm)
 0. 88 (12H, t, J=7. 2Hz)、1. 30 (24H, br s)、1. 70 (8H, br s)、3. 31 (6H, s)、3. 86 (4H, br s)、3. 91 (4H, br s)、4. 59 (4H, s)、7. 35 (4H, s)

【0134】以上の結果より、得られた物質が目的化合物であると確認した。

【0135】<実施例10>実施例8において、アミンをN-メチル-N, N-ジペンチルアミンの代わりにN-メチル-N, N-ジオクチルアミンを使用した以外は実施例8と全く同様の操作を行い、目的化合物である褐色液体の化合物1, 4-フェニレンジオキシビス〔2-(N-メチル-N, N-ジオクチルアンモニオ)エチル〕エーテルジアイオダイド (以下EEP-8, 8と略す) を670mg得た。この化合物の収率は前駆体からで70%であった。

【0136】EEP-8, 8の¹H-NMR (溶媒CDCl₃) 分析結果を下記に示す。単位 (δ ppm)

0. 87 (12H, t, J=7. 2Hz)、1. 26 (32H, br s)、1. 29 (8H, br s)、1. 72 (8H, br s)、3. 28 (6H, s)、3. 86 (4H, br s)、3. 93 (4H, br s)、4. 59 (4H, s)、7. 35 (4H, s)

【0137】以上の結果より、得られた物質が目的化合物であると確認した。

【0138】<実施例11>100mlの反応容器中、1, 4-フェニレンジイソシアネート2. 5mmolを30mlのクロロホルムに溶解し、氷冷下で攪拌しながらN-(2-ヒドロキシエチル)-N, N-ジヘキシルアミン5. 2mmolを滴下した。滴下終了後、反応液を室温に戻し、更に30分間攪拌した後、溶媒のクロロホルムを減圧除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (50g、3cm I. D. ×18cm、溶出液: クロロホルム/メタノール=100/0~98/2) に付すことにより、無色液体の1, 4-フェニレンジカルバミン酸ビス〔2-(N, N-ジヘキシルアミノ)エチル〕エステルを620mg得た (収率40%)。前駆体である1, 4-フェニレンジカルバミン酸ビス〔2-(N, N-ジペンチルアミノ)エチル〕エステル1mmolとヨードメタン10mmolと溶媒としてエタノール10mlを100mlの反応容器に入れ、50℃で3時間攪拌した。溶媒のエタノールを減圧除去し、クロロホルム/酢酸エチルで結晶化することによって白色の化合物1, 4-フェニレンジカルバミン酸ビス〔2-(N-メチル-N, N-ジペンチルアンモニオ)エチル〕エステルジアイオダイド (以下UP-5, 5と略す) を620mg得た。目的の化合物の収率は前駆体からで73%であった。

【0139】UP-5, 5の¹H-NMR (溶媒CDCl₃) 分析結果を下記に示す。単位 (δ ppm)
 0. 92 (6H, t, J=7. 0Hz)、1. 38 (16H, br s)、1. 72 (8H, br s)、3. 26 (6H, s)、3. 41 (8H, br s)、3. 83 (4H, br s)、4. 58 (4H, br s)、7. 40 (4H, s)、8. 78 (2H, s)

【0140】以上の結果より、得られた物質が目的化合物であると確認した。

【0141】<実施例12>実施例11において、アミンをN-(2-ヒドロキシエチル)-N, N-ジペンチルアミンの代わりにN-(2-ヒドロキシエチル)-N, N-ジヘキシルアミンを使用した以外は実施例11と全く同様の操作を行い、目的化合物である白色の化合物1,

4-フェニレンジカルバミン酸ビス〔2-(N-メチル-N, N-ジヘキシルアンモニオ)エチル〕エステルジアイオダイド(以下UP-6, 6と略す)を400mg得た。目的の化合物の収率は前駆体からで44%であった。

【0142】UP-6, 6の¹H-NMR(溶媒CDCl₃)分析結果を下記に示す。単位(δ ppm)

0.87(6H, t, J=7.0Hz)、1.31(24H, br s)、1.70(8H, br s)、3.31(6H, s)、3.45(8H, br s)、3.87(4H, br s)、4.55(4H, br s)、7.48(4H, s)、8.78(2H, s)

【0143】また¹³C-NMR(溶媒CDCl₃)分析結果を次に示す。単位(δ ppm)

14.0、22.3、22.4、28.3、49.7、61.6、62.9、63.4、73.0、128.5、136.5【0144】また融点を測定したところ、182.4~183.8℃であった。

【0145】以上の結果より、得られた物質が目的化合物であると確認した。

【0146】<実施例13>実施例11において、アミンをN-(2-ヒドロキシエチル)-N, N-ジペンチルアミンの代わりにN-(2-ヒドロキシエチル)-N, N-ジオクチルアミンを使用した以外は実施例1と全く同様の操作を行い、目的化合物である白色の化合物1, 4-フェニレンジカルバミン酸ビス〔2-(N-メチル-N, N-ジオクチルアンモニオ)エチル〕エステルジアイオダイド(以下UP-8, 8と略す)を237mg得た。目的の化合物の収率は前駆体からで22%であった。

【0147】UP-8, 8の¹H-NMR(溶媒CDCl₃)分析結果を下記に示す。単位(δ ppm)

0.86(6H, t, J=7.0Hz)、1.26(32H, br s)、1.37(8H, br s)、1.71(8H, br s)、3.26(6H, s)、3.39(8H, br s)、3.83(4H, br s)、4.58(4H, br s)、7.40(4H, s)、8.78(2H, s)

【0148】以上の結果より、得られた物質が目的化合物であると確認した。

【0149】比較のために、従来の抗菌剤を調製した。

【0150】<比較例1>市販の第四アンモニウム塩系抗菌剤である塩化ベンザルコニウムを調製した。

【0151】<比較例2>特開平10-114604号

公報で提案された抗菌剤を合成し使用した。即ちハログン化合物としてα, α'-ジクロロ-p-キシレン20mmolを、第3アミンとしてN, N-ジメチルヘキシルアミン42mmolを、溶媒としてエタノール100mlをそれぞれ300ml反応容器中に仕込み加熱還流下で5時間反応させた後、溶媒のエタノールを減圧除去することにより粗品を得た。この粗品をジエチルエーテルにて再結晶し、減圧乾燥により、目的の白色の化合物1, 4-ビス(N, N-ジメチルヘキシルアンモニオメチル)フェニレンジクロリド(4BADMP-6Cと略す)を5.0g得た。

【0152】<比較例3>比較例2の第3アミンをN, N-ジメチルヘキシルアミンの代わりにN, N-ジメチルオクチルアミンを使用した以外は比較例2と全く同じ操作を行ない目的の白色の化合物1, 4-ビス(N, N-ジメチルオクチルアンモニオメチル)フェニレンジクロリド(4BADMP-8Cと略す)を6.5g得た。

【0153】<比較例4>比較例2の第3アミンをN, N-ジメチルヘキシルアミンの代わりにN, N-ジメチルデシルアミンを使用した以外は比較例2と全く同じ操作を行ない目的の白色の化合物1, 4-ビス(N, N-ジメチルデシルアンモニオメチル)フェニレンジクロリド(4BADMP-10Cと略す)を6.5g得た。

【0154】<比較例5>比較例2の第3アミンをN, N-ジメチルヘキシルアミンの代わりにN, N-ジメチルドデシルアミンを使用した以外は比較例2と全く同じ操作を行ない目的の白色の化合物1, 4-ビス(N, N-ジメチルドデシルアンモニオメチル)フェニレンジクロリド(4BADMP-12Cと略す)を8.0g得た。

【0155】<比較例6>特開平6-321902号公報で提案された抗菌剤を合成し使用した。即ち4-メルカプトピリジン20mmolをエタノール50mlに溶解し、攪拌した状態で1, 6-ジブロモヘキサン10mmolを滴下し、引き続き加熱還流下で12時間反応した。反応溶液を冷却後、生じた白色沈殿物をろ過した。得られた沈殿物を水50mlに溶解し、これに1N-NaOH水溶液を滴下して溶液をpH11に調整した後、ジエチルエーテルを用いて抽出作業を3回繰り返した。エーテル層にモレキュラーシーブ3A 1/16(和光純薬工業)を入れて1晩乾燥した後エーテルを除去し、薄い黄色の溶液状化合物が得られた。この化合物にDMF50mlを加え溶解させた後、オクチルアイオダイド40mmolを加え、加熱還流条件下で24時間反応した。反応終了後、溶媒のDMFを除去し得られた淡黄色

の固体をアセトニトリルで再結晶、減圧乾燥し、目的の白色の固体化合物 4, 4' - (1, 6-ジチオヘキサメチレン) - ビス - (1-オクチルピリジニウムアイオダイド) (4MHOと略す) を 4.4 g 得た。

【0156】＜比較例 7＞特開 2000-95763 号公報で提案された抗菌剤を合成し使用した。即ち 4-メルカプトピリジン 20 mmol をアセトン 50 ml に溶解し、攪拌した状態でキシリレンジクロライド 10 mmol を滴下し、引き続き加熱還流下で 5 時間反応した。溶液を冷却後、生じた白色沈殿物をろ過した。得られた沈殿物をアセトンで洗浄後、純水 50 ml に溶解し、これに 0.5 N-水酸化ナトリウム水溶液を滴下して溶液を pH 10 に調整した後、トルエンを用いて抽出作業を 3 回繰り返した。有機層を水洗し乾燥した後トルエンを減圧除去し、粗晶が得られた。この化合物に DMF 50 ml を加え溶解させた後オクチルアイオダイド 40 mmol を加え、100℃にて 15 時間反応した。反応終了後、溶媒の DMF を除去し得られた淡黄色の固体を酢酸エチルエステル 200 ml に投入し、析出した固体をろ別分離し、アセトニトリル／酢酸エチルエステル混合溶媒で再結晶、減圧乾燥し、目的の白色の固体化合物 4, 4' - (p-キシリルジチオ) - ビス (1-オクチルピリジニウムアイオダイド) (I-8 と略す) を 4.0 g 得た。

【0157】G-2. 活性試験以下に本発明の化合物の抗菌性、安全性及び防腐力に関する試験例を示す。

【0158】G-2-1. 細菌に対する最小殺菌濃度 (MBC)

＜実施例 14＞一般的な無菌水希釈法に従い、ニュートリエントブロスを用いて培養した対数増殖期初期状態の菌体を、無菌水にて菌懸濁液濃度が約 10^6 cell/ml になるように調整した。段階希釈した薬剤溶液を各 0.5 ml 分注後、調整した菌体懸濁液をそれぞれ 0.5 ml ずつ接種し、30℃で 30 分間接触後、試験液 0.1 ml をニュートリエントブロス 2 ml に移植し、37℃で 24 時間静置培養後、増殖の有無により、MBC 値を決定した。供試菌として、グラム陰性細菌 5 種及びグラム陰性細菌 4 種を用いた。試験サンプルとして、A1P-6, 6、E1P-6, 6 及び UP-6, 6 を用い、更に塩化ベンザルコニウムを用いた。結果を下記表 1 に示す。

【0159】

【表 1】

供試菌	MBC (ppm)			
	A1P-6, 6	E1P-6, 6	UP-6, 6	塩化ベンザルコニウム
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 27583	<1	<1	<1	32
<i>Klebsiella pneumoniae</i> ATCC 13883	<1	<1	<1	8
<i>Proteus rettgeri</i> NIT 96	<1	<1	<1	16
<i>Escherichia coli</i> K12 OUT 8401	<1	<1	<1	8
<i>Escherichia coli</i> K12 W 3110	<1	<1	<1	16
<i>Bacillus subtilis</i> IFO 3134	<1	<1	<1	4
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 6633	<1	<1	<1	4
<i>Bacillus cereus</i> IFO 3001	<1	<1	<1	4
<i>Staphylococcus aureus</i> IFO 12732	<1	<1	<1	<1

【0160】G-2-2. 細菌に対する最小発育阻止濃度 (MIC)

＜実施例 15＞一般的な寒天希釈法に従い、滅菌水を用いて菌懸濁液濃度が、 10^6 cell/ml になるように調整した定常期状態の菌液を、段階希釈した薬剤を含む普通寒天培地上に塗布し、37℃で 24 時間静置培養後、増殖の有無により、MIC 値を決定した。供試菌として、*Staphylococcus aureus* IFO 12732 並びに *Escherichia coli* K12 W 3110 を用いた。結果を下記表 2 に示す。

【0161】

【表 2】

試験サンプル	MIC (ppm)	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>
A1P-6, 6	<1	5
A1P-8, 8	5	100
E1P-5, 5	5	100
E1P-6, 6	<1	5
E1P-8, 8	2	100
E2P-6, 6	10	100
E2P-8, 8	<1	100
EEP-5, 5	<1	100
EEP-6, 6	<1	5
EEP-8, 8	<1	20
UP-5, 5	<1	50
UP-6, 6	<1	5
UP-8, 8	<1	100
塩化ベンザルコニウム	<1	25
4BADMP-6C	>100	>100
4BADMP-8C	12.5	>100
4BADMP-10C	<1	10
4BADMP-12C	3	100
4MHO	<1	<1
I-8	<1	2

【0162】上記表 1 および表 2 の結果から、本発明の化合物を用いた時の MBC 値および MIC 値は、塩化ベンザルコニウム、4BADMP-6C、4BADMP-8C、4BADMP-10C および 4BADMP-12C を用いた場合よりも小さく、また 4MHO および I-8 と同等であることから、本発明の化合物は比較例の化合物に対して細菌に対する抗菌力が同等以上であることが明らかである。

【0163】G-2-3. 真菌に対する最小発育阻止濃度 (MIC)

＜実施例 16＞一般的なブロス希釈法に従い、前培養した供試菌を湿潤剤添加殺菌水で胞子液を調整した。段階希釈した薬剤溶液 1 ml と胞子液 1 ml とを混合し、インキュベーター内で、30℃で一週間培養後、増殖の有

無を濁度で判定し、濁度の生じていない最小濃度をMICとした。供試菌として、Aspergillus niger IF06341 (A. niger) 及びCandida albicans ATCC 10231 (C. albicans) を用いた。試験サンプルとして、E1P-6, 6並びにUP-6, 6を用い、塩化ベンザルコニウムを用いた。結果を下記表3に示す。

【0164】

【表3】

供試菌	MIC(ppm)		
	E1P-6, 6	UP-6, 6	塩化ベンザルコニウム
A. niger	16	8	32
C. albicans	8	2	16

【0165】上記表3の結果から、本発明の化合物を用いたときのMIC値は塩化ベンザルコニウムを用いた場合より小さいことから、本発明の化合物は塩化ベンザルコニウムに比較して真菌に対する抗菌力が高いことが明らかである。

【0166】G-2-4. 細胞毒性試験<実施例17> 人由来の癌細胞であるヒトメラノーマ細胞A375 (以下A375と記す) を用いて細胞毒性試験を行った。A375を96穴プレートに 1.5×10^4 cell/well分注し、18時間後、段階希釈した薬剤を含む10%FBS/DMEM培地と交換し、5%CO₂、37℃で6時間接触させた後の生細胞数を測定した。測定はXTTアッセイでの発色を吸光度(OD₄₉₀₋₆₅₀)を利用し測定した。別に薬剤を用いないで同様の試験を行い100%生細胞率のコントロールとし、薬剤として塩化ベンザルコニウム200ppmを用いて0%生細胞数のコントロールとした。生細胞率が50%となる濃度を細胞毒性濃度EC₅₀とした。結果を下記表4に示す。

【0167】

【表4】

試験サンプル	細胞毒性濃度 EC ₅₀ (ppm)
A1P-6, 6	106
A1P-8, 8	60
E1P-5, 5	>200
E1P-6, 6	>200
E1P-8, 8	64
E2P-6, 6	>200
E2P-8, 8	29
EEP-5, 5	>200
EEP-6, 6	116
EEP-8, 8	85
UP-5, 5	>200
UP-6, 6	148
UP-8, 8	80
塩化ベンザルコニウム	15
4BADMP-6C	>200
4BADMP-8C	>200
4BADMP-10C	65
4BADMP-12C	35
4MHO	30
I-8	30

【0168】上記表4の結果から、本発明の化合物を用いた時の細胞毒性濃度EC₅₀の値は、4BADMP-6C、4BADMP-8Cおよび4BADMP-10Cとほぼ同等であり、また塩化ベンザルコニウム、4BADMP-12C、4MHOおよびI-8よりも大きいことから、本発明の化合物は人体に対する安全性は従来の抗菌剤に比較して同等乃至は優れていることが明らかである。

【0169】以上の結果から、本発明の化合物は、塩化ベンザルコニウム、4BADMP-10Cおよび4BADMP-12Cなどと同等以上の安全性を有しながらそれらよりも高い抗菌活性を持ち、また4MHOおよびI-8と同等の高い抗菌活性を有しながらそれらよりも高い安全性を有していると言える。

【0170】G-2-5. 点眼剤薬剤成分との相互作用<実施例18>点眼剤用薬剤成分と本発明の化合物を1%塩化ナトリウム溶液に溶解し、適量の希塩酸或いは水酸化ナトリウムにてpHを中性にした溶液を調整し、その透明性を肉眼で観察した。点眼剤用薬剤成分としてコンドロイチン硫酸ナトリウム(以下SKAと略す)、ヒアルロン酸ナトリウム(SHAと略す)、クロモグリク酸ナトリウム(SCAと略す)、ジメチルイソプロピルアズレンスルホン酸ナトリウム(SDPAと略す)、フラビンアデニジヌクレオチド(FAと略す)を使用し、防腐剤の試験サンプルとしては、A1P-6, 6と塩化ベンザルコニウムを用いた。下記表5に配合割合と観察結果を示した。

【0171】

【表 5】

化合物	配合量	A1P-6.6	塩化ベンザル コニウム	結果
SKA	3%	0.1%	—	透明
	3%	—	0.01%	白濁
SHA	0.2%	0.1%	—	透明
	0.2%	—	0.01%	白濁
SCA	3%	0.1%	—	透明
	3%	—	0.01%	白濁
SDPA	0.05%	0.1%	—	透明
	0.05%	—	0.01%	白濁
FA	0.1%	0.1%	—	透明
	0.1%	—	0.01%	白濁

【0172】上記表5の結果から、本発明の化合物を配合した場合には透明であったのに対して、塩化ベンザルコニウムを配合した場合は白濁が生じた。

【0173】G-2-6. 防腐力試験<実施例19>下記表6及び表7に記す処方にて配合した溶液を使用し、アメリカ薬局方記載 (Pharmacopeia of the United States XX, 873(1980)) の方法により防腐力試験を行った。観察は、1、4、24時間、7、14、21、28日後に行い、防腐力を判定した。試験菌として細菌として E. coli、P. auru. 及び S. aureus、真菌として A. niger 及び C. albicans を用いた。試験サンプルとしては、A1P-6.6 と塩化ベンザルコニウムを用いた。防腐効果が確認された観察時間の結果を下記表8に示す。

【0174】

【表6】

処方1 成分 % コンドロイチン硫酸ナトリウム 1 塩化ナトリウム 0.2 リン酸2水素ナトリウム 0.02 リン酸水素2ナトリウム 0.01 試験サンプル 0.002 精製水 残り 【0175】

【表7】

処方2 成分 % タウリン 1 塩化ナトリウム 0.2 リン酸2水素ナトリウム 0.02 リン酸水素2ナトリウム 0.01 試験サンプル 0.002 精製水 残り

【0176】

【表8】

供試菌	処方1		処方2	
	A1P-6.6	塩化ベンザル コニウム	A1P-6.6	塩化ベンザル コニウム
E. coli	1時間	24時間	1時間	24時間
P. aeruginosa	1時間	24時間	1時間	24時間
S. aureus	1時間	4時間	1時間	4時間
A. niger	14日	28日	14日	28日
C. albicans	7日	21日	7日	21日

【0177】上記表8の結果から、本発明の防腐剤は、塩化ベンザルコニウムに比較して短時間で防腐力を発揮する、即ち防腐力が高いことが明らかである。

【0178】

【発明の効果】本発明の化合物は、新規な第四アンモニウム塩であり、ベンゼン環にアミド、エステル、エーテ

ル、ウレタン、ウレアの各構造を介して第四アンモニウム塩が2個結合する構造を有するものである。本発明の化合物は抗菌剤として有用であり、既知の抗菌剤と比べ人体に対する安全性が高く、更に単独で優れた殺菌効果と広い抗菌スペクトルを有する。本発明の化合物は、抗菌剤、防黴剤および消毒剤などとして、並びに点眼剤などの眼科領域用、医薬品用および化粧品用などの防腐剤としても有用である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)